JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

111694

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 63.

LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des dreiundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(15. Januar 1901.)

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIII. W. Lax: Ueber Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylesters 1

W. v. Tiesenholt: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride 30

A. Goldberg: Kanarin und Pseudoschwefelcyan 41

Zweites Heft.

(29. Januar 1901.)

I. Kondakow und N. Bachtschiew: Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter und über den Bau der Bestandtheile desselben. (II. Abhandlung) 49

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

R. Gnehm und A. W. E. Gansser: Ueber Gallaminsäurederivate 77

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des dreiundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(15. Januar 1901.)

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIII. W. Lax: Ueber Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylesters 1

W. v. Tiesenholt: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride 30

A. Goldberg: Kanarin und Pseudoschwefelcyan 41

Zweites Heft.

(29. Januar 1901.)

I. Kondakow und N. Bachtschiew: Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter und über den Bau der Bestandtheile desselben. (II. Abhandlung) 49

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

R. Gnehm und A. W. E. Gansser: Ueber Gallaminsäurederivate 77

Seite

Iwan Bewad: Ueber die Einwirkung von Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine 94

G. Gustavson: Ueber die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium 110

Drittes und viertes Heft.

(23. Februar 1901.)

Iw. Kondakow: Ueber das normale Verhalten der Polyhaloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge . . . 113

Fr. Förster: Zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze 141

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIV. E. von Meyer: Zur Kenntniss der Para-Toluolsulfinsäure (nach eigenen Versuchen und den Untersuchungen von Dr. R. Nake und Dr. M. Gmeiner) 167

Th. Zincke: Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate des p-Kresols (Berichtigung) 183

G. Cohn: Ueber aromatische Phenoxacetamidine 188

Fünftes Heft.

(22. März 1901.)

Iw. Bewad: Ueber die Einwirkung von Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine. (Schluss) . . 193

Joh. Pinnow: Ueber ein neues Verfahren, farblose Kohlenstoffverbindungen auf Lichtabsorption zu prüfen. (Vorläufige Mittheilung) 239

Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(27. April 1901.)

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLV. H. Mehner: Ueber Abkömmlinge der Anthranilsäure 241

A. Christensen: Ueber Perbromide von Chinaalkaloïden . 313

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVI. Joh. Pinnow: Wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure? . 352

G. Ponzio: Ueber symmetrische α-Diketone der aliphatischen Reihe 364

P. Altmann: Anwendbarkeit einer quantitativen Bestimmungsmethode der Nitrogruppe auf volumetrischem Wege . 370

W. Vaubel: Zur Kenntniss des Jods und der Farbe der Jodlösungen 381

Neuntes und zehntes Heft.

(3. Juni 1901.)

Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.

I. H. Erdmann: Studien zur Ueberführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo 385

II. E. Kohner: Einwirkung von Formaldehyd und nascirender Blausäure auf Anthranilsäure . . . 392

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

R. Gnehm und Th. Scheutz: Ueber alkylirte Amidobenzolsulfosäuren und Metamidophenole 405

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Heidelberg.

III. Th. Curtius und A. Darapsky: Ueber Benzylazid 428

Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

B. Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen.

I. G. Friebel und B. Rassow: Die Reductionsprodukte von o- und p-Nitrobiphenyl und die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle 444

Goldberg: Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes 465

J. Walther: Erklärung 496

Elftes und zwölftes Heft.

(29. Juni 1901.)

Seite

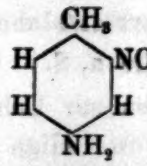
Arthur Binz: Reduction des Indigos in einem wasserfreien Medium 497

Mittheilung aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

Adolf Jolles: Ueber den Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper. I. . 516

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. (Sechste Mittheilung) 522

C. Hensgen: Zur Dissociation der Elektrolyte. Die chemische Dissociation des Kupfersulfates unter dem Einflusse von Wasser und Temperatur. (Vorläufige Mittheilung) 554

K. Elbs und B. Schwarz: Ueber einige Azoderivate des m-Nitro-p-toluidins,  562

Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.

VI. H. Erdmann: Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester 569

H. Decker: Bildung von ana-Nitrochinolin aus Metanitranilin 573

Berichtigungen zu Band 68 576

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIII. Ueber Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylesters;

von

W. Lax.

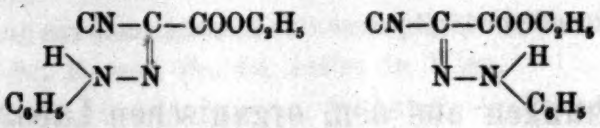
Obgleich über die Produkte der Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf Diazobenzolsalze schon verschiedene Arbeiten verfasst wurden, um zu ergründen, ob dieselben „Azo- oder Hydrazonverbindungen" seien, wurden doch so gut wie keine exacten Beweise für die eine oder andere Auffassung gegeben.

Wenn auch Krückeberg[1]) schon die Vermuthung ausspricht, dass die stabilen (β-) Modificationen der beiden gefundenen Isomeren als Hydrazonverbindungen angesprochen werden müssten, so lässt er doch die Frage nach der Constitution der labilen (α-) Modificationen offen. Auch P. W. Uhlmann[2]), welcher die Condensationsprodukte von Cyanessigester mit Mono-nitro-Diazobenzolsalzen behandelte, und B. Marquardt[3]), der hoffte, durch die Ermittlung des Einflusses des mit der Diazogruppe verbundenen Radicals auf die Natur des Endproduktes der Art der Isomerie näher zu kommen, hatten keinen entscheidenden Erfolg. Erst durch die Arbeit von Weissbach[4]), welcher aus der heissen Lösung des Natriumsalzes des Phenylhydrazoncyanessigestes durch Einleiten von Kohlensäure einen dritten (rothgefärbten) isomeren Körper fand, kam man der Feststellung der Art der Isomerie einen Schritt näher.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 321. [2]) Das. 51, 217.
[3]) Dissertation (Leipzig). [4]) Dies. Journ. [2] 57, 206.

Darnach wäre die erste der am Schlusse der Krückeberg'schen Arbeit aufgestellten Vermuthungen, nämlich die Auffassung der beiden (α- und β-) Modificationen als stereoisomere gemäss den Formeln:



die berechtigte.

Bewiesen wird die Annahme von Weissbach durch die Bildung von Acetylderivaten der beiden ersten Modificationen durch Einschluss derselben mit Acetylchlorid und Erhitzen auf 120°, während die dritte den Charakter einer Azoverbindung dadurch aufweist, dass Acetylchlorid unter denselben Verhältnissen nicht zu einem Acetylderivat führt.

Dieser letzte Beweis ist auch der Umstand, welcher mich bewog, abweichend von den bisherigen Bezeichnungsweisen die von mir erhaltenen Körper und zwar α- und β-Modificationen als Hydrazonverbindungen anzusprechen, wobei auch hier die labilen mit α-, die stabilen mit β- bezeichnet werden sollen.

Um nun die Reihe der auf Cyanessigester einwirkenden Diazobenzolsalze möglichst zu vervollständigen und dadurch die Constitution der Condensationsprodukte und die Art der Isomerie näher zu beleuchten, wurde ich von Herrn Prof. Dr. E. v. Meyer veranlasst, folgende Versuche auszuführen.

p-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 12,3 Grm. p-Anisidin in 22 Grm. 33 procentiger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6,9 Grm. Natriumnitrit in Wasser diazotirt. Die abfiltrirte Lösung wurde unter Rühren in die alkoholische Lösung von 11,3 Grm. Cyanessigsäureäthylester einlaufen gelassen und mit der nöthigen Menge Natriumacetat ausgesalzen. Nach Vollendung der Condensation, nachgewiesen mit einer Lösung von β-Naphtolnatrium (Farbstoffbildung bei noch nicht vollendeter Condensation), wurde der reichlich ausgeschiedene voluminöse Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und abgesaugt. Der so erhaltene

Körper zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt bei 86°—87°. Er ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, schwer in Ligroin und unlöslich in Petroläther und Wasser. Aus Alkohol krystallisirt er in langen seidenglänzenden, hellgelben Nadeln mit dem Schmelzpunkte 85° aus. Die Analyse ergab folgende Werthe, die der erwarteten Verbindung

$$CNC(NNHC_6H_4OCH_3)COOC_2H_5$$

entsprachen.

0,2260 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4811 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. H_2O = 58,12 % C und 5,27 % H.

0,1970 Grm. Substanz gaben bei 15° und 754 Mm. Druck 29,5 Ccm. Stickstoff = 17,32 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,30	58,12 %
H	5,26	5,27 „
N	14,00	14,32 „.

Ebenso wie mit allen folgenden Körpern, die erhalten wurden, wurde der Versuch, die beiden Isomeren zu erhalten, nach Krückeberg ausgeführt, indem man aus der alkalischen Lösung des Esters letzteren einerseits durch Kohlensäure, andereseits durch verdünnte Salzsäure fällte. Auch hier wurde ein Theil des Rohproduktes in wässriger Natronlauge unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, filtrirt und ein Theil nach dem Erkalten mit Kohlensäure übersättigt. Es wurde sofort ein Niederschlag von hellgelber Farbe ausgeschieden, der mit Wasser gut gewaschen und getrocknet den Schmelzpunkt bei 82° zeigte. Der Körper war in Alkohol und Ligroin leicht löslich und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus dem einen wie anderen Lösungsmittel denselben Schmelzpunkt, wie das aus Alkohol umkrystallisirte Rohprodukt, nämlich 85°. Es lag hier also die stabile (β-) Modifikation vor.

0,1317 Grm. Subst. gaben bei 16,5° und 752 Mm. Druck 19,7 Ccm. Stickstoff = 17,12 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,00	17,12 %.

Der andere Theil der alkalischen Lösung des Rohproduktes wurde in verdünnte überschüssige Salzsäure gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Reinigung in Benzol gelöst, filtrirt und mit Petrol-

äther gefällt, da er in Ligroin nur sehr schwer löslich war. Der Schmelzpunkt dieses etwas dunkler gefärbten Körpers liegt zwischen 116° und 118°. Die Analyse ergab:

0,1233 Grm. Substanz gaben bei 16° und 743 Mm. Druck 18,8 Ccm. Stickstoff = 17,29 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,00	17,29 %.

Diese labile Modification lässt sich sowohl durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, als auch durch 5 bis 6 maliges Schmelzen in die stabile (Schmelzp. 85°) überführen.

Salze.

Das Natriumsalz des Esters, erhalten aus der alkoholischen Lösung des letzteren durch Versetzen mit der berechneten Menge Natriumäthylat, schied sich erst nach dem fast vollständigen Verdunsten des Alkohols in mikroskopisch kleinen Blättchen aus und konnte wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht rein isolirt werden. Deshalb wurde zur Analyse eines Salzes das Silbersalz gewählt. Die wässrig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes wurde bei Gegenwart von freiem Ester, um etwa überschüssiges Alkali zu binden, mit einer Lösung von Silbernitrat in destillirtem Wasser versetzt. Es fiel das Silbersalz in hellgelben Flocken aus, die mit Wasser und Alkohol gewaschen beim Trocknen eine schmutzig gelbe Färbung annahmen.

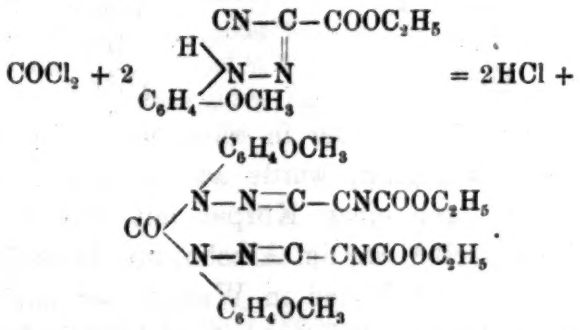
0.1977 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0860 Grm. Silber = 43,50 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	43,72	43,50 %.

Um Verseifung herbeizuführen, wurde die alkoholische Lösung des Esters mit überschüssigem Natriumäthylat auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurden durch Kohlensäure und Salzsäure wiederum die beiden Modifikationen erhalten. Auch gelang die Verseifung nicht durch Kochen mit wässriger Natronlauge. Bei längerem Erhitzen wurde aber die Cyangruppe verseift, was durch das Auftreten von Ammoniakdämpfen erkenntlich war.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die wässrige Lösung des Natriumsalzes des Esters.

In die kalte wässrige Lösung des Natriumsalzes des Esters wurde so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet, bis eine abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mehr gab. Es fielen dicke gelbe Flocken aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol auskrystallisirt den Schmelzpunkt bei 85° zeigten. Die Reaction war gemäss folgender Gleichung gedacht:



Die Analyse zeigte aber, dass nicht der erwartete Körper, sondern die stabile Modification des Esters entstanden war, wie schon der Schmelzpunkt vermuthen liess.

0,1291 Grm. Substanz gaben bei 20° und 751 Mm. Druck 19,8 Ccm. Stickstoff = 17,26 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,00	17,26 %.

Löslichkeitsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol.

a) α-Verbindung (116°—118°).

9,1980 Grm. (Subst.) bei 20° gesättigte Lösung enthielten 0,3557 Grm. Substanz

= 3,87 gelöst in 100.

b) β-Verbindung (85°).

6,6259 Grm. bei 20° gesättigte Lösung enthielten 0,4855 Grm. Substanz = 7,33 gelöst in 100.

Das Löslichkeitsverhältniss von $\alpha : \beta$ ist also ungefähr 1 : 2.

o-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester.

Derselbe wurde in gleicher Weise aus o-Anisidin erhalten, wie der p-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester aus p-Anisidin. Nach dem Aussalzen mit Natriumacetat erhielt man einen

hellgelben flockigen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet wurde und aus Alkohol in langen Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt war 145°. Die Analyse gab folgende auf $CNC(NNHC_6H_4OCH_3)COOO_2H_5$ stimmende Werthe.

0,1701 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3635 Grm. CO_2 und 0,0830 Grm. H_2O = 58,26 % C und 5,40 % H.

0,2521 Grm. Subst. gaben bei 15,5° und 749 Mm. Druck 37,7 Ccm. Stickstoff = 17,12 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,30	58,26 %
H	5,26	5,40 „
N	17,00	17,12 „.

Ein Theil des Esters, der in wässriger Natronlauge ziemlich leicht in Lösung ging, wurde aus derselben mit Kohlensäure gefällt und gab einen Körper mit dem Schmelzpunkt 143°—144°. Derselbe war im Alkohol und Benzol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich und in Wasser fast unlöslich. Aus der Lösung in Benzol fiel er mit Petroläther in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 145° aus.

0,1222 Grm. Subst. gaben bei 16,5° und 752 Mm. Druck 18,5 Ccm. Stickstoff = 17,29 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,00	17,29 %.

Um auch hier die α-Verbindung zu erhalten, wurde ein Theil der alkalischen Lösung des Esters mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt. Es schied sich hier nicht der nach analogen Fällen erwartete voluminöse gelbe Niederschlag ab, sondern eine bräunliche klebrige Masse. Erst durch grosse Verdünnung sowohl der alkalischen Esterlösung als auch der Salzsäure wurde ein geringer fester Niederschlag erzielt, der sich nach Verlauf von 3—4 Stunden etwas vermehrt und zu Boden gesetzt hatte. Derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet und schmolz unter Zersetzung bei 145°—150°, nachdem er schon bei 100° angefangen hatte, sich zu bräunen. In Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt, schied sich der Körper in gelbbraunen Flocken vom Schmelzpunkt 175°—176° aus. Derselbe löste sich in der Kälte in Natriumcarbonatlösung und liess sich aus der alkalischen Lösung nicht wieder mit Kohlensäure fällen. Diese Eigenschaften und der Um-

stand, dass sich der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht bedeutend änderte, wiesen darauf hin, dass hier nicht die α-Modification des o-Methoxyphenylhydrazoncyanessigesters vorlag, sondern eine Verseifung (nicht durch Alkali, sondern durch die Säure) eingetreten war. Die Analyse bestätigte diese Annahme, wenn auch die gefundenen Werthe nicht genau mit den auf

$$CNC(NNHC_6H_4OCH_3)COOH$$

berechneten übereinstimmen.

0,1205 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2406 Grm. CO_2 und 0,0500 Grm. H_2O = 54,46 % C und 4,59 % H.

0,0740 Grm. Substanz gaben bei 16° und 751 Mm. Druck 12,4 Ccm. Stickstoff = 19,21 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,79	54,46 %
H	4,11	4,59 „
N	19,18	19,21 „.

Demnach war eine Verseifung des Esters eingetreten, wenn auch das Produkt nicht als reine o-Methoxyphenylhydrazoncyanessigsäure angesehen werden darf und der Schmelzpunkt (175°—176°) daher keinen Anspruch auf Genauigkeit hat.

Um nun noch einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Annahme einer Verseifung zu haben, wurde zunächst das Ammoniumsalz und daraus das Silbersalz der Säure dargestellt und analysirt.

In die alkoholische Lösung der Säure wurde Ammoniak eingeleitet und nach Sättigung derselben der Alkohol verdunsten lassen. Das Ammoniumsalz krystallisirte in schönen dunkelgelben Nadeln aus, wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, worauf das Silbersalz in schmutzig gelben Flocken ausfiel. Die Silberbestimmung gab folgende auf $CNC(N_2HC_6H_4OCH_3)COOAg$ stimmende Werthe.

1. 0,1117 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0364 Grm. Silber = 32,60 % Ag.

2. 0,1236 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0410 Grm. Silber = 33,17 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	33,14	32,60	33,17 %.

Es ist noch zu erwähnen, dass es trotz vieler Mühe nicht gelang, die Säure noch einmal rein zu erhalten, indem bei thunlichst derselben Behandlungsweise immer die α-Modification des Esters oder ein Gemisch dieser mit der Säure erhalten wurde.

Da man nun annehmen musste, dass die Salzsäure der wirkende Theil bei der Verseifung gewesen war, da doch aus einem Theile derselben alkalischen Lösung des Esters die stabile Modification desselben durch Kohlensäure ausgeschieden wurde, so wurde der Versuch gemacht, durch eine schwächere Säure die labile Modification zu erhalten. Es wurde dazu die Essigsäure mit Erfolg verwandt. Es schieden sich beim Versetzen der Lösung des Natriumsalzes des Esters mit verdünnter überschüssiger Essigsäure hellgelbe Flocken vom Schmelzpunkt 109° aus. In Alkohol und Aether war der Niederschlag leicht, in Ligroin schwer löslich. Aus Aether krystallisirte der Körper in kleinen Krystallen mit dem constanten Schmelzpunkt 108°. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Vermuthung, dass jetzt die α-Modification vorläge.

0,1495 Grm. Substanz gaben bei 15° und 454 Mm. Druck 22,1 Ccm. Stickstoff = 17,10 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,00	17,10 %.

Um nun die Säure, die ich auf so merkwürdigem Wege erhalten hatte, durch Verseifung mit Natriumäthylat zu erhalten, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zunächst wurden 2 Grm. Ester in alkoholischer Lösung mit der einem Moleküle Natriumäthylat entsprechenden Menge versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es schieden sich bald gelbe Krystallblättchen aus, die abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und der Natriumbestimmung unterworfen wurden.

1,6534 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Ammoniumsulfat im Platintiegel 0,4313 Grm. Na_2SO_4 = 8,45 % Na.

	Berechnet	Gefunden:
	$CNC(N_2NaC_6H_4OCH_3)COOC_2H_5$:	
Na	8,55	8,45 %.

Wie aus der Analyse hervorgeht, war keine Verseifung eingetreten und es lag hier das Natriumsalz des Esters vor.

Anders ging die Reaction von statten, wenn man die wässrig-alkoholische Lösung des Esters mit der alkoholischen Lösung von 2—3 Molekülen Natriumäthylat versetzte. Erst nach 1—2 stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde eine Trübung bemerkt, die abfiltrirt nicht das zu einer Analyse nöthige Material gab. Es konnte nur festgestellt werden, dass aus der Lösung des Niederschlags in Wasser durch Einleiten von Kohlensäure nichts ausfiel. Man darf wohl schliessen, dass hier eine theilweise Verseifung des Esters eingetreten war.

Durch Stehenlassen des Esters mit einer concentrirten Lösung von NaOH in verdünntem Alkohol wurde keine Verseifung erzielt.

Durch längeres Kochen des Esters mit concentrirter wässriger Natronlauge trat auch hier eine Verseifung der Cyangruppe ein. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung wurde die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure versetzt, und die entstandene trübe Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein schmutzig grüner Rückstand, der aber kein einheitliches Produkt darstellte.

Durch Einleiten von Kohlensäure in die auf 70°—80° erwärmte Lösung des Natriumsalzes wurde versucht, nach Weissbach eine dritte Modification darzustellen. Es wurde auch neben dem gelben (β-) Körper ein rother, schon bei 70° zu Tropfen zusammenschmelzender Körper erhalten. Derselbe war aber stark versetzt mit der gelben β-Modification und konnte weder mechanisch noch durch langsames Krysallisiren aus Ligroin isolirt werden.

Auch hier wurden die Löslichkeitsbestimmungen in Benzol ausgeführt.

Löslichkeitsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol.

a) α-Verbindung (108°).

9,2269 Grm. bei 18° gesättigte Lösung enthielten 1,1156 Grm. Substanz

= 12,09 gelöst in 100.

b) β-Verbindung (145°).

8,5514 Grm. bei 18° gesättigte Lösung enthielten 0,2767 Grm. Substanz

= 3,24 gelöst in 100.

Das Löslichkeitsverhältniss von $\alpha : \beta$ ist hier also ungefähr 4 : 1.

p-Aethoxyphenylhydrazoncyanessigester.

Es wurde ausgegangen von 17,3 Grm. salzsaurem Phenetidin, die in 11 Grm. 33 procentiger Salzsäure (verdünnt mit Wasser) gelöst wurden. Darauf wurde unter Eiskühlung mit 6,9 Grm. Natriumnitrit diazotirt und die filtrirte Lösung in die alkoholische Lösung von 11,3 Grm. Cyanessigsäureäthylester langsam unter Rühren zufliessen gelassen. Nach dem Aussalzen mit Natriumacetat und der vollkommenen Condensation, die schon nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde eingetreten war, wurde der gelbe Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol in schönen grossen und glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt ist 98°.

Die Analyse lieferte Werthe, die mit denen auf

$$CNC(N_2HC_6H_4OC_2H_5COOC_2H_5$$

berechneten übereinstimmten.

0,1623 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3554 Grm. CO_2 und 0,0843 Grm. H_2O = 59,71 % C und 5,79 % H.

0,1376 Grm. Substanz gaben bei 15° und 754 Mm. Druck 19,2 Ccm. Stickstoff = 16,14 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,77	59,71 %
H	5,75	5,79 „
N	16,09	16,10 „.

Der Ester wurde in der berechneten Menge 10 procent. Natronlauge gelöst, unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, und nach dem Erkalten ein Theil mit Kohlensäure gesättigt. Es fielen hier selbst in der Kälte neben dem ganz fein verteilten gelben Körper rothe Partikelchen aus, welche letztere allein beim Filtriren auf dem Filter zurückblieben. Das trübe gelbe Filtrat wurde in einem Schütteltrichter mit viel Wasser geschüttelt, wodurch sich der Niederschlag zusammenballte und nun abfiltrirt werden konnte. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen schmolz der Körper zwischen 95° und 96°. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin ist der Schmelzpunkt 97°—98°. Die Stickstoffbestimmung genügte, um die Idendität mit dem Rohprodukte zu beweisen.

0,1375 Grm. Substanz gaben bei 17° und 748 Mm. Druck 19,6 Ccm. Stickstoff = 16,21 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	16,09	16,21 %.

Durch Fällen des Esters durch überschüssige verdünnte Salzsäure aus der alkalischen Lösung wurde die α-Modification in Gestalt eines helleren Niederschlags gewonnen. Derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen, abgesaugt und getrocknet und zeigte den Schmelzpunkt bei 132°. Aus Benzol als Krystallpulver gewonnen, schmilzt derselbe zwischen 133° und 134°.

0,1529 Grm. Substanz gaben bei 18° und 750 Mm. Druck 21,5 Ccm. Stickstoff = 16,10 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	16,09	16,10 %.

Durch Kochen der alkoholischen Esterlösung mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge wurde keine Verseifung erzielt. Man konnte aus der Lösung, je nachdem man verfuhr, die beiden Modificationen wiedergewinnen.

Löslichkeitsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol.

a) α-Verbindung (133°—134°).

7,6145 Grm. bei 20° gesättigte Lösung enthielten 0,1911 Grm. Substanz

= 2,51 gelöst in 100.

b) β-Verbindung (98°).

7,9562 Grm. bei 20° gesättigte Lösung enthielten 3,0576 Grm. Substanz

= 38,43 gelöst in 100.

Das Löslichkeitsverhältniss von $\alpha : \beta$ ist ungefähr 1 : 15.

Methylcarboxylphenylhydrazoncyanessigester.

Da Krückeberg durch die Einwirkung von diazotirter Anthranilsäure auf Cyanessigester abweichend von den übrigen von ihm dargestellten Körpern das Condensationsprodukt nur in einer Modification erhielt, war es von Interesse, zu erfahren, ob sich der Ester der Anthranilsäure ebenso verhielt, oder ob der Eintritt eines Alkyls in die Carboxylgruppe das verhindernde Moment zur Bildung von zwei Isomeren beseitigte. Letzteres wurde durch folgende Reaktionen bewiesen. 9 Grm. Anthranilsäuremethylester wurden in 13,5 Grm. 33 procent. Salzsäure unter Zusatz von 30 Grm. Wasser gelöst. In der Kälte wurde mit 4,2 Grm. Natriumnitrit diazotirt und die abfiltrirte Lösung mit 7,5 Grm. Canessigester in 20 Grm. Alkohol

versetzt. Schon vor Zusatz von Natriumacetat stellte sich eine Trübung ein. Nach dem Aussalzen wurde wie früher verfahren und, aus Alkohol umkrystallisirt, erhielt man kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 148°. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $CNC(NNHC_6H_4COOCH_3)COOC_2H_5$.

0,1347 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2798 Grm CO_2 und 0,0552 Grm. H_2O = 56,64 % C und 4,55 % H.

0,1511 Grm. Substanz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 20,7 Ccm. Stickstoff = 15,42 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,73	56,64 %
H	4,73	4,55 „
N	15,25	15,42 „.

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhält man, wie immer, so auch hier zwei isomere Ester, je nachdem man mit Kohlensäure oder Salzsäure fällt. Der stabile, durch Kohlensäure erhaltene Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwer löslich. Aus Aether auskrystallisirt, schmilzt er bei 155°.

0,1135 Grm. Substanz gaben bei 20° und 749 Mm. Druck 15,5 Ccm. Stickstoff = 15,54 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,25	15,54 %.

Der durch Salzsäure gefällte labile Ester schmilzt nach Umkrystallisiren aus Aether zwischen 139°—140°.

0,1840 Grm. Substanz gaben bei 20° und 758 Mm. Druck 24,5 Ccm. Stickstoff = 15,11 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,25	15,11 %.

Hier erhält man also zunächst ein Gemisch der beiden Modificationen, während bei den früher erwähnten Körpern immer die stabile Verbindung sogleich erhalten wurde. Löslichkeitsbestimmungen konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Erwärmt man die alkalische Lösung des Esters nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so wird nach dem Erkalten durch Einleiten von Kohlensäure kein Niederschlag mehr abgeschieden, ein Beweis dafür, dass eine Verseifung eingetreten. Durch Salzsäure wurde ein gelber Körper gefällt, dessen Schmelz-

punkte nach dem Waschen und Trocknen bei 210° lag. Um nun zu ergründen, ob der Aethyl- oder der Methylester verseift war, oder in anderen Worten, ob Aethyl- oder Methylalkohol abgespalten war, wurde, da die Analyse wegen des geringen Unterschieds im Kohlenstoffgehalt der beiden Körper, die entstanden sein konnten, nicht beweiskräfiig war, folgender Versuch ausgeführt.

In einem kleinen Destillirkolben wurde der durch Fällen mit Salzsäure erhaltene Körper mit wässriger Natronlauge erwärmt und das Destillat tropfenweise in Uhrgläsern aufgefangen, in denen sich Natronlauge und Jod befanden. Ein starker Geruch nach Jodoform zeigte an, dass Aethylalkohol in Reaktion getreten war. Es wurde also der Aethylester verseift. Um andererseits zu erkennen, ob vielleicht ausserdem der Methylester verseift war, wurde das Silbersalz des erhaltenen Körpers dargestellt und analysirt. Der bei der Silberbestimmung erhaltene Werth liess darauf schliessen, dass auch Methylester-Verseifung eingetreten und das Wasserstoffatom der Imidgruppe bei der Silbersalzbildung nicht in Reaction getreten war. Der mit Salzsäure (nach dem Erwärmen mit NaOH) ausgeschiedene Körper würde darnach die Zusammensetzung

$$CNC(NNHC_6H_4COOH)COOH$$

haben, dessen Silbersalz

$$CNC(NNHC_6H_4COOAg)COOAg$$

folgenden Werth bei der Silberbestimmung lieferte.

0,2345 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel 0,1125 Grm. Silber = 47,97 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	48,32	47,97 %.

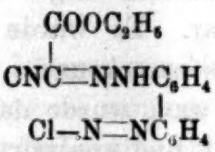
Jedoch kann nur die Verseifung der Aethylgruppe als Thatsache angesehen werden, da ja auch beim Intaktbleiben des Methylesters und Ersetzung des Imidwasserstoffatoms durch Silber der Gehalt an letzterem nicht bedeutend verändert würde (ca. 1% weniger) und die Silberbestimmung wegen der sehr leichten Zersetzlichkeit dieser Salze nie genaue Werthe liefert.

Im Folgenden wurde untersucht, ob auch den diazotirten Amido-Derivaten des Diphenyls und seiner Homologen dieselbe

Eigenschaft zukäme, zwei isomere Verbindungen mit Cyanessigester zu bilden. Es konnte dies bei allen untersuchten Körpern (Benzidin, Tolidin und Dianisidin) festgestellt werden.

Diazodiphenylhydrazoncyanessigester.

1 Mol. Benzidin (Di-p-Diamidodiphenyl) wurde in der 4 Mol. entsprechenden Menge Salzsäure gelöst und mittelst 2 Mol. Natriumnitrit diazotirt. Diese Lösung wurde unter starkem Rühren eingegossen in die Lösung von 1 Mol. Cyanessigester in Alkohol. Nach dem Aussalzen mit Natriumacetat erhielt man das dunkelbraungefärbte Condensationsprodukt:



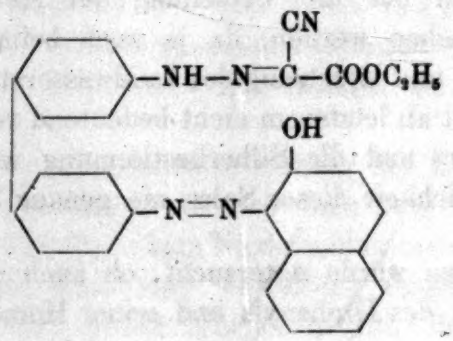
welches aber nicht weiter untersucht wurde, sondern nur als Zwischenprodukt zu den nun dargestellten beiderseitig combinirten Körpern angesehen wurde.

Zunächst wurde analog der Bildungsweise von Diphenyldiazofarbstoffen die diazotirte Benzidinbase einerseits mit Cyanessigester andrerseits mit β-Naphtol gekuppelt. Für die erhaltene Verbindung, den

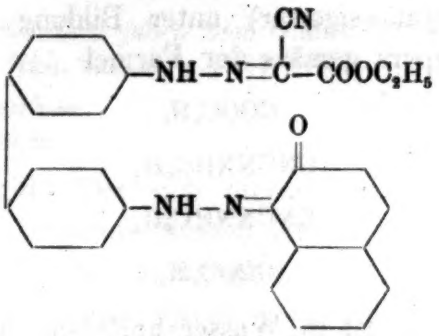
Naptolazo-Diphenylhydrazoncyanessigester,

lassen sich verschiedene Constitutionsformeln aufstellen, von denen folgende zwei in Betracht kommen, wenn man die Condensationsprodukte von Cyanessigester mit Diazobenzolsalzen als Hydrazone ansieht (sonst 4) und zwar:

1.



2.



Und von diesen scheint wiederum die an zweiter Stelle genannte die berechtigste zu sein, weil man nicht, wie zu erwarten war, eine Natriumverbindung (im Naphtol), sondern den freien Ester trotz Gegenwart von überschüssigem Natron erhielt. Dies lässt nach Goldschmidt darauf schliessen, dass die Körper, erhalten durch Condensation von β-Naphtol und Diazoverbindungen, Hydrazone des Naphtochinons sind. Es wurde Benzidin in Salzsäure und Wasser gelöst, diazotirt, unter Rühren mit 1 Mol. Cyanessigester gekuppelt und ausgesalzen. Darauf wurde die einem Mol. entsprechende Menge β-Naphtol in überschüssiger Lauge gelöst und in die verdünnte Lösung desselben der Niederschlag unter Rühren zufliessen gelassen, worauf nur wenig des einmal combinirten Körpers in Lösung ging. Der nun rothbraun gefärbte Körper wurde abfiltrirt, nach dem Waschen und Trocknen in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Von dem natriumfreien Körper wurde der Stickstoffgehalt bestimmt.

0,1646 Grm. Substanz bei 13° und 754 Mm. Druck gaben 21,5 Ccm. Stickstoff = 15,24 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,08	15,24 %

Diphenyldihydrazondicyanessigester.

Wie oben wurde Benzidin in verdünnter Salzsäure gelöst, diazotirt und nun mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Cyanessigester zusammengebracht. Beim Aussalzen beobachtete man zunächst die Bildung des einseitig combinirten Körpers, der allmählich bei fortwährendem Rühren in einen helleren gelben Körper übergeht, indem der überschüssige Cyanessigester auf das oben erwähnte Zwischenprodukt (Diazobenzol-

phenylhydrazoncyanessigester) unter Bildung des beiderseits combinirten Körpers gemäss der Formel

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CNCNNHC_6H_4 \\ | \\ CNCNNHC_6H_4 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

einwirkt. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich und löslich in einem Gemisch von Aceton und Alkohol und in Pyridin. Gereinigt durch Auswaschen mit Wasser und umkrystallisirt aus Aceton und Alkohol schmilzt der Körper bei 208°.

0,1777 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3976 Grm. CO_2 und 0,0830 Grm. H_2O = 61,00 % C und 5,17 % H.

0,1694 Grm. Substanz gaben bei 17° und 756 Mm. Druck 28,6 Ccm. Stickstoff = 19,43 % N.

	Berechnet auf $[CNC(N_2HC_6H_4)COOC_2H_5]_2$:	Gefunden:
C	61,11	61,00 %
H	4,63	5,17 „
N	19,44	19,43 „.

Um das Natriumsalz des Esters darzustellen, wurde derselbe unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in wässriger Natronlauge gelöst und mit Alkohol das gebildete Natriumsalz in kleinen nadelförmigen Krystallen gefällt. Die Natriumbestimmung ergab einen Werth, der nicht der erwarteten Verbindung:

$$[CNC(NNNaC_6H_4)COOC_2H_5]_2$$

entsprach. Es hatte sich nicht das Natriumsalz des Esters gebildet, sondern unter Verseifung der beiden Estergruppen war das Tetranatriumsalz der Diphenyldihydrazondicyanessigsäure gemäss der Formel:

$$\begin{array}{c} COONa \\ | \\ CNCNNNaC_6H_4 \\ | \\ CNCNNNaC_6H_4 \\ | \\ COONa \end{array}$$

entstanden.

1,3877 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Ammoniumsulfat im Platintiegel 0,8512 Grm. Na_2SO_4 = 19,87 % Na.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	19,83	19,87 %.

Frisch bereitet löst sich dieses Salz leicht in Wasser, während es bei längerem Stehen Krystallwasser verliert und dann schwer wieder in Lösung geht.

Auch das Silbersalz wurde dargestellt und zwar durch Fällen aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Silbernitrat. Es entstand ein schön dunkelrother Niederschlag, der aber bald durch theilweise Zersetzung schwarz wurde.

0,1951 Grm. Subst. gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,1059 Grm. Silber = 54,28 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	53,73	54,28 %.

Ein besseres Resultat war wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht möglich.

Aus der Lösung des Tetranatriumsalzes wurde die freie Säure erhalten durch verdünnte Salzsäure. Die Stickstoffbestimmung gab aber wiederholt zu wenig Stickstoff, was daran lag, dass noch etwas Natrium trotz sorgfältigem und wiederholtem Waschen mit Wasser in der Verbindung geblieben war. Auch durch Kochen mit ganz verdünnter Salzsäure und folgendes Auswaschen mit Wasser war das so fest gebundene Natrium nicht ganz zu entfernen. Spuren desselben konnten auch jetzt noch durch Verbrennen auf dem Platinblech nachgewiesen werden. Deshalb gab auch die Stickstoffbestimmung nicht genaue Werthe.

0,2344 Grm. Substanz gaben bei 10° und 747 Mm. Druck 43,5 Ccm. Stickstoff = 21,80 % N.

	Berechnet auf $[CNC(NNHC_6H_4)COOH]_2$:	Gefunden:
N	22,34	21,80 %.

Unbedingt nöthig war es, das Natriumsalz vor der Weiterverarbeitung zu isoliren, da in der Lösung des Esters in Natronlauge ein Gemisch von Körpern, wahrscheinlich von Natriumsalz des unverseiften Esters und sauren Salzen enthalten war. Dies ging aus dem Umstand hervor, dass der direkt aus der

Lösung mittelst Salzsäure gefällte Körper sowohl einen anderen Schmelzpunkt hatte, als auch die bei der Stickstoffbestimmung erhaltenen Werthe auf keinen hier in Frage kommenden Körper passten.

Natriumsalz des Esters.

Um nun das Natriumsalz des Esters und daraus auf bekanntem Wege die beiden Isomeren zu gewinnen, wurde folgendermassen verfahren. 4,3 Grm. Ester wurden in Pyridin gelöst und in eine Lösung von 1,6 Grm. Natriumäthylat in Alkohol einfliessen gelassen. Mit Aether liess sich dann das Natriumsalz des Esters, welches in Wasser leicht löslich ist, fällen. Abgesaugt und gewaschen, wurde es nach dem Trocknen analysirt, und zwar gaben

0,3083 Grm. Subst. beim Glühen mit Ammoniumsulfat 0,0940 Grm. Na_2SO_4 = 9,87 % Na.

	Berechnet auf $[CNC(NNNaC_6H_4)COOC_2H_5]_2$:	Gefunden:
Na	9,66	9,87 %.

5 Grm. reines Natriumsalz wurden in Alkohol gelöst und in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der ausgeschiedene Ester schmilzt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 233° und die Analyse ergab die Analogie mit dem Ausgangsmaterial.

0,1530 Grm. Substanz gaben bei 14° und 757 Mm. Druck 25,3 Ccm. Stickstoff = 19,31 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,44	19,31 %.

Schon nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte der Körper den Schmelzpunkt bei 208°. Denselben Verflüssigungspunkt hatte der Körper, wenn er aus der warmen Lösung des Natriumsalzes ausgeschieden wurde. Es war also augenscheinlich, dass auch hier zwei isomere Körper vorlagen, von denen der bei 233° schmelzende die labile Modification war, welche sehr leicht in die stabile, bei 208° schmelzende überging. Diese letztere wurde durch Fällen mit Kohlensäure erhalten, durch welche sie in kleinen Krystallen ausfiel. Der Schmelzpunkt blieb auch nach dem Umkrystallisiren constant 208°. Die Analyse bestätigte die gleiche Zusammensetzung des Körpers.

0,1325 Grm. Subst. ergaben bei 21° und 763 Mm. Druck 22,6 Ccm. Stickstoff = 19,37 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,44	19,37 %.

Derivate des Diphenyldihydrazondicyanessigesters.

Aethylverbindung.

4,5 Grm. Ester wurden mit 0,5 Grm. Natrium (in Alkohol gelöst) und einem Ueberschuss an Bromäthyl 6 Stunden lang im Druckrohr auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres wurde starker Geruch nach Blausäure wahrgenommen. Es war Zersetzung eingetreten und aus dem schmierigen Rückstand konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden. Nicht besser war der Erfolg, bei dem Versuch, die

Benzoylverbindung

zu erhalten. Das Natriumsalz des Esters wurde zu diesem Zwecke in Benzol suspendirt und am Rückflusskühler mi Benzoylchlorid gekocht. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte ein hellgelb gefärbter Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 102° zeigte. Die Analyse ergab die fast vollkommene Abwesenheit von Stickstoff, und dürfte der Körper verunreinigte Benzoesäure gewesen sein.

Einwirkung von wässriger Natronlauge in der Wärme auf Diphenyldihydrazondicyanessigester.

Wurde der Ester mit wässriger Natronlauge längere Zeit gekocht, so wurde durch Verseifung von CN Ammoniak frei. Durch Fällen mit verdünnter Salzsäure bekam man einen schwarzen Niederschlag, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wurde. Die Analyse wies auf ein Gemisch von Tri- und Tetracarbonsäure hin, ohne jedoch ein befriedigendes Resultat zu liefern.

Ditolyldihydrazondicyanessigester.

Tolidin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, diazotirt und in derselben Weise mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Cyanessigester combinirt, wie dies beim Diphenyldihydrazondicyanessigester beschrieben wurde.

Der Ester zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzp. 222°. Auch hier wurden auf dem bekannten Wege zwei Isomere gefunden.

Zunächst wurde das Binatriumsalz des Esters dargestellt durch Zusammenbringen einer Lösung von 18,4 Grm. Ester in Pyridin mit 1,84 Grm. Natrium in Alkohol. Dasselbe wurde mit Aether ausgefällt und getrocknet. Es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten des ersteren in kleinen Blättchen aus.

	Berechnet auf $[CNC(NNNaC_6H_3CH_3)COOC_2H_5]_2$:	Gefunden:
Na	9,12	9,35 %.

Das Natriumsalz wurde in Alkohol gelöst und der Ester in der Kälte mit Kohlensäure gefällt. Derselbe schmilzt bei 222° und die Analyse gab Werte, die mit denen auf

$$[CNC(NNHC_6H_3CH_3)COOC_2H_5]_2$$

berechneten übereinstimmten.

0,1670 Grm. Subst. gaben bei der Verbrennung 0,3799 Grm. CO_2 und 0,0802 Grm. H_2O = 62,18 % C und 5,33 % H.

0,1834 Grm. Subst. gaben bei 12° und 764 Mm. Druck 28,2 Ccm. Stickstoff = 18,34 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,65	62,18 %
H	5,22	5,33 „
N	18,26	18,34 „.

Mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure fiel auch hier die labile Modification aus. Die Schmelzpunktsverhältnisse waren aber etwas abweichend von den bisherigen. Der Körper schmilzt bei 174°—175°, färbt sich unter Erstarren dunkler und schmilzt nun bei 234°. Der Schmelzpunkt des nun wieder erstarrten Körpers liegt constant bei 222°.

0,1584 Grm. Subst. gaben bei der Verbrennung 0,3635 Grm. CO_2 und 0,0785 Grm. H_2O = 62,59 % C und 5,49 % H.

0,1215 Grm. Subst. gaben bei 15° und 750 Mm. Druck 19,5 Ccm. Stickstoff = 18,50 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,65	62,59 %
H	5,22	5,49 „
N	18,26	18,50 „.

Die Anwendung von der berechneten Menge concentrirter Salzsäure war deshalb nöthig, weil mit überschüssiger verdünnter Säure gelbe Flocken ausfielen, die zwar ähnliche Schmelzpunktsverhältnisse zeigten, deren Analysen aber Werthe ergaben, die besser auf den einerseits verseiften Ester passten.

	Berechnet auf $CNCNNHC_6H_3CH_3COOH$ / $CNCNNHC_6H_3CH_3COOC_2H_5$	Gefunden:
C	61,11	61,17 %
H	4,63	5,40 „
N	19,6	19,8 „.

Sollte nicht auch hier, wie bei dem o-Anisidin-Abkömmling, die überschüssige Salzsäure eine theilweise Verseifung herbeigeführt haben?

Um auch hier durch Verseifung das Tetranatriumsalz der Ditolyldihydrazondicyanessigsäure zu erhalten, wurde der Ester mit wässriger Natronlauge versetzt und kurze Zeit erwärmt. Es erfolgte ein Umschlag der gelben Farbe in Rothbraun ohne eine wesentliche Lösung. Der Körper wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Natriumbestimmung ergab, dass nicht Verseifung eingetreten war und auch hier das Binatriumsalz des Esters vorlag. Bei anhaltendem Erhitzen mit wässriger Natronlauge wies das Auftreten von Ammoniak auf eine Verseifung der Cyan-Gruppe hin.

Auch hier war der Versuch, Derivate darzustellen, ohne Erfolg. So wurde z. B. der Ester 8 Stunden lang auf 125° mit Acetylchlorid erhitzt, ohne dass letzteres eingewirkt hätte.

Ein Versuch, dass diazotirte Tolidin einerseits mit Cyanessigester, andererseits mit Salicylsäure zu combiniren, führte zu keinem einheitlichen Produkt.

Dimethoxydiphenyldihydrazondicyanessigester.

Ausgegangen wurde von 10,8 Grm. Dianisidin, welche in 22,2 Grm. 33procent. Salzsäure unter Zugabe von Wasser gelöst wurden. Nach dem Diazotiren mit 6,9 Grm. Natriumnitrit wurde mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Cyanessigester in bekannter Weise gekuppelt, ausgesalzen und der erhaltene Niederschlag gewaschen und getrocknet. Der erhaltene

dunkelrothgelbe Körper schmolz bei 266°, war wenig löslich in Alkohol, Aether und Aceton, leicht löslich in Benzol und Pyridin. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol lag der Schmelzpunkt constant bei 274°. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt, der mit dem der erwarteten Verbindung

$$[CNC(NNHC_6H_3OCH_3)COOC_2H_5]_2$$

übereinstimmte.

0,1403 Grm. Subst. gaben bei 18° und 763 Mm. Druck 20,8 Ccm. Stickstoff = 17,11 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,07	17,11 %.

Das Natriumsalz des Esters wurde erhalten durch Zusammenbringen der Lösung des Esters in Benzol mit der berechneten Menge Natrium (in Alkohol) und Ausfällen mit Aether. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, wenn es ohne Verzug verarbeitet wird, dagegen sehr schwer, wenn es trocken geworden. Auch erhielt man zwei Isomere.

Durch Salzsäure wurde der labile Ester gewonnen, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 175°—176° hat. Der durch Kohlensäure gefällte stabile Ester schmilzt gereinigt zwischen 273° und 274°.

Schon durch einmaliges Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die α-Modification in die β-Modification über. Durch längeres Erhitzen des Esters mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wurde keine Verseifung herbeigeführt.

α-) 0,1097 Grm. Substanz gaben bei 18° und 763 Mm. Druck 16,2 Ccm. Stickstoff = 17,10 % N.

β-) 0,1044 Grm. Substanz gaben bei 18° und 763 Mm. Druck 15,5 Ccm. Stickstoff = 17,14 % N.

	Berechnet:	Gefunden:	
		α	β
N	17,07	17,10	17,14 %.

p-Oxycarboxylphenylhydrazoncyanessigester.

Wie schon erwähnt wurde, machte bei den von Krückeberg gefundenen Körpern das Condensationsprodukt von diazotirter Anthranilsäure mit Cyanessigester insofern eine Ausnahme, als es nur in einer Modification zu erhalten war. Als Seitenstück kann hier der p-Oxycarboxylphenylhydrazoncyan-

essigester, erhalten durch Condensation von diazotirter p-Amidosalicylsäure mit Cyanessigester, hingestellt werden. Der Körper wurde in analoger Weise wie die schon erwähnten hergestellt, nur mit dem Unterschied, dass die Kuppelung in schwach alkalischer Lösung vorgenommen werden musste, da die diazotirte p-Amidosalicylsäure beim Diazotiren ausfiel.

Da nun schon das Ausgangsprodukt durch Fällen mit Salzsäure gewonnen wurde, und der Körper wegen seiner stark sauren Eigenschaft aus der alkalischen Lösung nicht einmal mit Essigsäure ausgeschieden wurde, war es schon von vornherein ausgeschlossen, zwei Isomere auf dem gewohnten Wege zu erhalten.

Die Analyse des Körpers gab etwas zu niedrige Werte, was daran lag, dass der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag nicht genügend mit Salzsäure digerirt wurde und daher der Körper nicht ganz frei von Natrium war.

Einwirkung von Cyanessigester auf p-Nitrophenylnitrosaminkalium.

Alle die hier erwähnten Reaktionen führten ausser bei dem zuletzt genannten Körper zu zwei isomeren Verbindungen, die, je nachdem man mit Kohlensäure oder Salzsäure arbeitete, aus der Lösung des Natriumsalzes ausgeschieden wurden. Die labile, durch Salzsäure erhaltene Verbindung geht bei allen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol leichter oder schwerer in die stabile Verbindung über. Aber keiner der Versuche gab Aufschluss über die Constitution und die Art der Isomerie der Condensationsprodukte. Man könnte das Resultat der Arbeit bis hierher in dem Satze zusammenfassen:

„Alle Condensationsprodukte, erhalten durch Einwirkung von Cyanessigester auf Diazobenzolsalze, können in zwei isomeren Modificationen erhalten werden, in soweit der Charakter des Produktes die Ausscheidung aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gestattet."

Erst durch den nun folgenden letzten Versuch kam man der Frage über die Constitution der Condensationsprodukte einen Schritt näher und zwar durch eine neue Darstellungsweise des von Dr. Uhlmann durch Einwirkung von Cyanessig-

ester auf Diazo-para-nitrobenzolchlorid erhaltenen p-Nitrophenylhydrazoncyanessigesters.

Para-Nitrophenylnitrosaminkalium, sog. Nitrosaminpaste wurde in wässriger Lösung tropfenweise zu einer alkoholischen Lösung von der berechneten Menge Cyanessigester gegeben. Die Flüssigkeit blieb anfangs ganz klar. Erst nach einer halben Stunde trat Trübung ein, die sich im Verlauf von drei Stunden zu einem dicken Niederschlag vermehrte. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und krystallisirte aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in kleinen grünlich gefärbten Nadeln, die ohne Rückstand auf dem Platinblech verbrannten. Dieselben wurden in wässriger Natronlauge gelöst und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Es fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der aus Benzol und Alkohol in bräunlich gelben, aus Benzol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 191°—192° krystallisirte. Durch Salzsäure fiel aus der alkalischen Lösung ein hellgelber Niederschlag von dem Schmelzpunkt 173°—174° aus. Letzterer wurde durch das gewöhnliche Verfahren des Umkrystallisirens schon bedeutend beeinflusst (erhöht). Deshalb wurde, wie Dr. Uhlmann bei seiner labilen Modifikation verschlägt, der Körper in einem Gemisch von 6 Theilen Benzol und 1 Theil Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Ligroin überschichtet. Auch hier wurde eine ganz feine, äusserst leichte Krystallmasse ausgeschieden, die den Schmelzpunkt 177° zeigte. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper stimmten genau mit denen überein, die bei den beiden Modificationen des p-Nitrophenylhydrazoncyanessigesters beobachtet wurden, und auch der bei der Stickstoffbestimmung erhaltene Gehalt an Stickstoff sprach für die gleiche Zusammensetzung des Körpers, denn

0,1604 Grm. Substanz gaben bei 19° und 753 Mm. Druck 30,3 Ccm. Stickstoff = 21,42 % N.

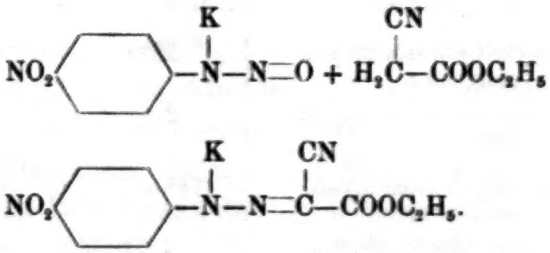
	Berechnet auf $CNC(N_2HC_6H_4NO_2)COOC_2H_5$:	Gefunden:
N	21,37	21,42 %.

Nur die Schmelzpunkte differirten um je 7°. Doch auch hier wurde Klarheit herbeigeführt, als ich von Dr. Uhlmann erfuhr, dass seine Schmelzpunkte im Roth'schen Apparat beobachtet wurden, während ich dieselben im Oelbad bestimmt

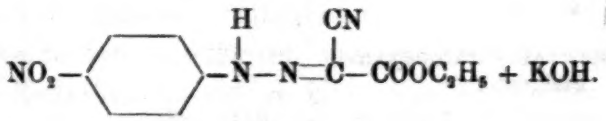
hatte. Ein vergleichender Versuch zeigte die fast genaue Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der auf diesen zwei verschiedenen Wegen dargestellten Körper.

Die α-Verbindung schmilzt im Roth'schen Apparat bei 169°—170°, die β-Verbindung bei 185°, ein Beweis, dass auch bei höheren Temperaturen der Roth'sche Apparat nur ungenaue Schmelzpunkte liefert.

Diese Bildungsweise spricht nun entschieden für die Annahme von „Hydrazonbildung" in den Condensationsprodukten, da ja die Reaktion nach folgenden Gleichungen verlaufend zu denken ist:



Dies Kaliumsalz ist aber nicht beständig und zerfällt unter Zuhülfenahme von Wasser in:



Darnach sind also die Condensationsprodukte von Cyanessigester und Diazobenzolsalzen als „Hydrazonverbindungen" anzusehen.

Uebersicht der von mir in zwei Modificationen erhaltenen Körper.

Bezeichnung	Schmelzpunkt	Löslichkeit in 100 Benzol	Verseifbar durch Alkali
α-p-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester	116°—118°	3,87	nein
β-p-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester	85°	7,33	nein

Bezeichnung	Schmelzpunkt	Löslichkeit in 100 Benzol	Verseifbar durch Alkali
α-o-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester	108°	12,09	ja
β-o-Methoxyphenylhydrazoncyanessigester	145°	3,24	ja
α-p-Aethoxyphenylhydrazoncyanessigester	133°—134°	2,51	nein
β-p-Aethoxyphenylhydrazoncyanessigester	98°	38,43	nein
α-Methylcarboxylphenylhydrazoncyanessigester	139°—140°	—	ja
β-Methylcarboxylphenylhydrazoncyanessigester	155°	—	ja
α-Diphenyldihydrazondicyanessigester	233°	—	ja
β-Diphenyldihydrazondicyanessigester	208°	—	ja
α-Ditolyldihydrazondicyanessigester	174°—175°	—	nein
β-Ditolyldihydrazondicyanessigester	222°	—	nein
α-Dimethoxydiphenyldihydrazondicyanessigester	175°—176°	—	nein
β-Dimethoxydiphenyldihydrazondicyanessigester	273°—274°	—	nein
α-p-Nitrophenylhydrazoncyanessigester	177°	—	—
β-p-Nitrophenylhydrazoncyanessigester	191°—192°	—	—

Nach Abschluss der Arbeit fand ich im Compt. rend. 127, 116 eine Notiz von G. Favrel über den Diphenyldihydrazondicyanessigester und den Di-o-tolyldihydrazondicyanessigester und zwar giebt er von ersterem, den Schmelzp. 204°—206° von letzterem den Schmelzp. 224°—225° an.

Die Existenz von zwei isomeren Modificationen scheint ihm entgangen zu sein.

Im Anschluss an oben erwähnten β-Naphtolazodiphenylhydrazoncyanessigester wurden noch folgende analoge Farbstoffe und ihr Färbevermögen auf ungebeizte Baumwolle geprüft.

1. β-Naphtolazo-Diphenylhydrazoncyanessigester,
2. Benzidindiaz-{Cyanessigester / Phenol},
3. Benzidindiaz-{Cyanessigester / Resorcin},
4. Benzidindiaz-{Cyanessigester / α-Naphtol},
5. Benzidindiaz-{Cyanessigester / 2,7-Dioxynaphtalin}.

Die Farbstoffe 1—5 wurden auf folgende Weise erhalten:

188 Grm. Benzidin 98% (= 1 Mol.) wurden mit 5 Lit. Wasser angerührt; hierzu wurden 517 Grm. Salzsäure 30% (= $4^1/_2$ Mol.) zugesetzt und durch Eintropfen einer Lösung von 144 Grm. Natriumnitrit 96% (= 2 Mol.) unter Eiskühlung tetrazotirt. Nach Beendigung des Diazotirens wurden 122 Grm. Cyanessigester (= 1 Mol. + 5%) zugefügt. Nach 2—3 Stunden hatte sich derselbe gelöst, d. h. es hatte sich das Zwischenprodukt gebildet. Darauf wurde zur Beendigung der Condensation und zum Aussalzen des Produktes eine Lösung von 380 Grm. Natriumacetat einlaufen und über Nacht rühren gelassen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wurde das Zwischenprodukt zu einer fein vertheilten Paste mit 3 Lit. Wasser angerührt, dieselbe in 5 gleiche Theile getheilt und je einer in eine Lösung von

1. 31 Grm. β-Naphtol
2. 20 Grm. Phenol
4. 31 Grm. α-Naphtol

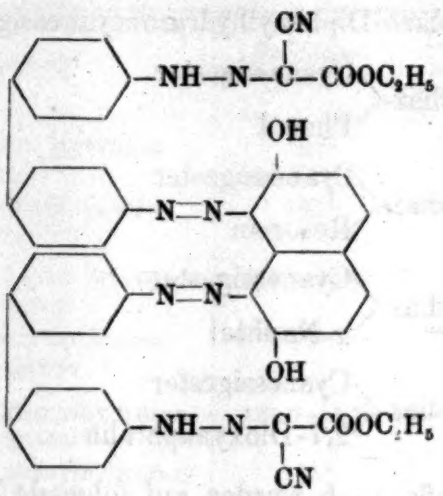
} in 86 Grm. NaOH 23,3% = $\frac{2^1/_2}{5}$ Mol.

3. 23 Grm. Resorcin
5. 41 Grm. 2,7-Dioxynaphtalin

} in 120 Grm. NaOH 23,3% = $\frac{3^1/_2}{5}$ Mol.

einfliessen und über Nacht rühren gelassen. Die Condensation war am Morgen beendet. Die Farbstoffe wurden mit gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen, abgepresst und getrocknet.

Bei Nr. 5 ist die theilweise Bildung der Doppelverbindung:



nicht ausgeschlossen. Dasselbe gilt bei 10 und 15.

Eine 5 procentige Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle unter Zusatz von 10% Glaubersalz und $2^1/_2$% Marseiller Seife gab folgende Färbungen:

1. dunkelgelb,
2. hellgelb,
3. gelbroth,
4. braungelb,
5. braun,
6. o-Tolidindiaz-{Cyanessigester, Phenol},
7. o-Tolidindiaz-{Cyanessigester, Resorcin},
8. o-Tolidindiaz-{Cyanessigester, α-Naphtol},
9. o-Tolidindiaz-{Cyanessigester, β-Naphtol},
10. o-Tolidindiaz-{Cyanessigester, 2,7-Dioxynaphtalin}.

6—10 wurden in entsprechender Weise aus Tolidin hergestellt. Die Ausfärbungen auf Baumwolle gaben unter denselben Bedingungen helle bis dunklere Gelbfärbungen.

11. Dianisidindiaz- { Cyanessigester / Phenol },

12. Dianisidindiaz- { Cyanessigester / Resorcin },

13. Dianisidindiaz- { Cyanessigester / α-Naphtol },

14. Dianisidindiaz- { Cyanessigester / β-Naphtol },

15. Dianisidindiaz- { Cyanessigester / 2, 7-Dioxynaphtalin }.

11—15 wurden aus 249 Grm. Dianisidin (98 %) in analoger Weise wie die aus Benzidin gebildeten Farbstoffe hergestellt. Es färbt Baumwolle

11. gelb,
12. roth,
13. } braun (hell),
14. }
15. hell violett.

Ausser der satten Rothfärbung von Nr. 12 dürften die Farbstoffe wegen ihres geringen Färbevermögens kaum in der Technik Anwendung finden.

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride;

von

W. v. Tiesenholt.

Die Reaction zwischen unterchloriger Säure und Alkalichloriden ist in letzter Zeit von Foerster und Jorre[1]) untersucht worden. Beim Vermischen von Lösungen äquivalenter Mengen von unterchloriger Säure und Natriumchlorid entsteht dabei, nach den Verfassern, unter Chlorentwicklung Chlorsäure (oder Natriumchlorat), was durch die folgenden elektrolytischen Gleichungen ausgedrückt wird:

$$3HOCl + \overline{Cl} = \overline{ClO_3} + 3\overset{+}{H} + 3\overline{Cl}$$

$$3HOCl + 3\overset{+}{H} + 3\overline{Cl} = 3H_2O + 3Cl_2,$$

entsprechend folgenden gewöhnlichen chemischen Gleichungen:

$$3HClO + NaCl = NaClO_3 + 3HCl$$
$$3HClO + 3HCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

Was den Ursprung des Chlors betrifft, so ist es kein Nebenproduct, sondern eines der Hauptproducte der Reaction, wobei, wie auch bei anderen in derselben Arbeit besprochenen Reactionen, „die unter Chlorbildung auf unterchlorige Säure einwirkende Salzsäure nirgends anders herzustammen braucht, als aus anderen Antheilen eben dieser unterchlorigen Säure."

Indessen kann die Chlorentwickelung in diesem Falle auch durch eine andere Reaction bedingt sein. Th. Iseliwanow[2]) hat nachgewiesen, dass die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Kaliumjodid unter Jodabscheidung von einer Bildung von Aetzkali begleitet ist; die Reaction zwischen Aetzkali und Jod ist bekanntlich umkehrbar (Taylor, Pechard u. a.); auch Foerster und Jorre bemerken, dass die Chloratbildung im Chlornatrium selbst in Gegenwart eines geringen Ueberschusses

---

[1]) Dies. Journ. [2] **59**, 85.

[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **1895**, 553.

schwacher Säuren stets eine gewisse Chlorentwicklung mit sich führt. Bhadori[1]) endlich deutet flüchtig an, das Chlornatrium in gewissen Fällen in Chlor nnd Alkali zu zerfallen scheint.

Alle diese Angaben liessen mich voraussetzen, dass auch die Reaction von Chlor mit Aetzalkalien in gewissen Grenzen umkehrbar ist und dass die unterchlorige Säure, welche als Dissociationsprodukt in den Chloralkalien enthalten ist — oder auch in freiem Zustande genommen — mit Chlornatrium die Reaction giebt:

$$NaCl + HClO = NaOH + Cl_2.$$

Das Auftreten des einen von den Reactionsprodukten, des Chlors, ist schon genügend festgestellt worden. Das Constatiren des Aetznatrons aber bietet bedeutende Schwierigkeiten, da alle verfügbaren Indicatoren von Chlor und unterchloriger Säure entfärbt werden.

Um das auftretende Aetznatron constatiren zu können, ist es erforderlich, die Reaction in solche Bedingungen zu stellen, in denen das überschüssige Chlor und die unterchlorige Säure aus der Flüssigkeit möglichst rasch entfernt werden, nämlich durch rasches Abdampfen zur Trockne oder Auskochen im Vacuum.

In der That, wenn man eine Lösung von Natriumchlorid mit einer geringen Menge unterchloriger Säure auf dem Wasserbade oder auch auf freiem Feuer zur Trockne abdampft, bemerkt man einen Rückstand, der nach dem Lösen in Wasser eine ganz deutliche alkalische Reaction auf Phenolphtaleïn zeigt. Zum Gelingen des Versuchs sind einige Vorsichtsmassregeln nöthig; die Flüssigkeit muss als möglichst dünne Schicht in einer flachen Porzellanschale aufgegossen sein (z. B. 2—3 Ccm. einer concentrirten Lösung chemisch reinen Natriumchlorids und ein paar Tropfen einer 1 prozent. Unterchlorigsäurelösung) und ziemliche lange zur vollständigen Trockne abgedampft werden; auch ist ein geringer Ueberschuss von Phenolphtaleïn anzuwenden (5—6 Tropfen der gewöhnlichen alkoholischen Lösung),

[1]) Z. f. anorg. Chem. 13, 400.

da die ersten Tropfen zuweilen von dem noch übrig gebliebenen Bleichchlor zerstört werden. Bei einiger Uebung und Einhalten dieser Bedingungen gelingt der Versuch fast immer, und der Rückstand wird von Phenolphtaleïn mehr oder weniger tiefroth gefärbt. Zuweilen enthält derselbe dabei auch Spuren von bleichendem Chlor, und färbt eine Jodkaliumstärkelösung schwach blau. Selbstverständlich gaben Controllversuche mit Natriumchlorid und Wasser keine alkalische Reaction. Dieselben Resultate wurden auch mit Kaliumchlorid und Baryumchlorid erhalten; in letzterem Falle löst sich der Rückstand zu einer von theilweise gebildetem Baryumcarbonat trüben Flüssigkeit, die Gegenwart von Aetzbaryt wird dessenungeachtet durch die Phenolphtaleïnfärbung bestätigt.

Bessere Resultate werden beim Abdestilliren des Chlors und der unterchlorigen Säure im Vacuum, in einem kohlensäurefreien Luftstrom erhalten. Ich nahm gewöhnlich 50 Ccm. einer concentrirten Natriumchloridlösung, gab unter Kochen im Vacuum tropfenweise 10—20 Ccm. einer 1 procent. Unterchlorigsäurelösung zu und destillirte nachher noch $^1/_2$ bis 1 Stunde lang, unter Zugabe von Wasser, um die Ausscheidung von Kochsalz zu vermeiden.[1]) Auch in diesem Falle hatte die Flüssigkeit eine alkalische Reaction, zu deren Neutralisirung mehrere Tropfen einer $^1/_{10}$ normalen Säurelösung erforderlich waren.

Beim Baryumchlorid geht die Reaction, beim Durchleiten von Kohlensäure auch ohne Vacuum oder Abdampfen zur Trockne vor sich. Wenn man zu einer stark kochenden Lösung von Baryumchlorid, unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure, von Zeit zu Zeit tropfenweise unterchlorige Säure zusetzt, bemerkt man bei einer gewissen Concentration des Salzes und einem genügend geringen Gehalt an Chlor (den man durch Jodkaliumstärkekleisterpapier verfolgen kann) die Ausscheidung von Baryumcarbonat. Dieselbe Erscheinung lässt sich auch beim Destilliren im Vacuum, in einem Kohlensäurestrom, constatiren; ohne Kohlensäure wird natürlich Aetz-

[1]) Unterchlorige Säure lässt sich im Vacuum in geringen Mengen auch aus einer stark alkalischen Bleichnatronlösung abdestilliren.

baryt gebildet. Die Ausscheidung von Baryumcarbonat beginnt, wie gesagt, nur nach einer gewissen Zeit, bei einer gewissen Concentration der Lösung.

Chlorcalcium giebt in beiden Fällen, im Vacuum und beim Kochen ohne Vacuum, weniger befriedigende Resultate, obgleich in beiden Fällen die Bildung von Calciumcarbonat in einer durch Salzsäure neutralisirten und mit unterchloriger Säure versetzten Lösung constatirt werden konnte. Bessere Resultate werden in sehr concentrirten Lösungen von Calciumchlorid erhalten. Wenn man wasserfreies granulirtes Calciumchlorid (käufliches siccum granul.) in einer möglichst geringen Menge Unterchlorigsäurelösung auflöst (3—4 Grm. auf ungefähr 1 Ccm. einer 1 procent. Lösung), so beginnt alsbald eine energische Chlorentwicklung; wenn man jetzt in die kochende Flüssigkeit Kohlensäure einleitet, entsteht sofort ein ziemlich bedeutender Niederschlag von Calciumcarbonat. Beim längeren Kochen ohne Kohlensäure scheidet sich Calciumhydroxyd aus und die Flüssigkeit bekommt eine stark alkalische Reaction. Zur Controlle wurde Calciumchlorid, das schon an und für sich eine alkalische Reaction hat, in höchst concentrirter Lösung während 1 Stunde mit Kohlensäure unter denselben Bedingungen bearbeitet, gab aber nur einen geringen Niederschlag von Calciumcarbonat.

Die Bedingungen, unter denen aus unterchloriger Säure und Metallchloriden freie Basen entstehen, sind dieselben, welche nach Foerster und Jorre die Bildung von Chloraten am meisten begünstigen, nämlich bei einem Ueberschuss an Chlor gegenüber Alkali (zwei Atome Chlor auf 1 Mol. NaOH) und bei gesteigerter Temperatur; ausserdem ist überschüssiges Metallchlorid erforderlich, während zugleich überschüssige unterchlorige Säure abgetrieben wird. In Folge dessen war es unmöglich, die besprochene Reaction quantitativ zu verfolgen, und ich musste mich damit begnügen, dieselbe qualitativ zu constatiren. Im besten Falle könnte man z. B. aus Chlorbaryum, unter Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses an unterchloriger Säure, nur eine geringe Menge Baryumcarbonat erhalten, das meiste Baryum würde zu Baryumchlorat umgesetzt sein, die Möglichkeit dieser Umwandlung ist aber

schon genügend von Foerster und Jorre u. a. bewiesen. Was aber die Bildung der Chlorsäure unter diesen Bedingungen betrifft, so muss dieselbe, nach meiner Ansicht, nach vorheriger Bildung der Aetzalkalien stattfinden, welche durch Chlor in Hypochlorite und sodann, gemäss den von Foerster und Jorre constatirten Erscheinungen, in Chlorate umgewandelt werden, so dass die Bildung der Chlorate aus Alkalichloriden sich nicht wesentlich von ihrer Bildung aus Hypochloriten zu unterscheiden braucht. Zugleich wird ersichtlich, weshalb die an und für sich ziemlich beständige unterchlorige Säure beim Zusatz eines so indifferenten Stoffes, wie Natriumchlorid, eine Zersetzung erleidet.

Andere Chlormetalle, z. B. die Chloride von Magnesium, Aluminium, Zinn u. a. entwickeln mit unterchloriger Säure ebenfalls Chlor, die Reaction habe ich aber nicht näher untersucht, da einerseits in wässriger Lösung die Metallchloride schon zum Theil dissociirt sind und die Chlorentwicklung auch durch die Gegenwart der freien Salzsäure erklärt werden könnte. Andererseits aber ist die Vergrösserung der Basicität, wegen Bildung löslicher Oxychloride, schwer zu constatiren.

Ungeachtet des nur qualitativen Charakters der von mir beschriebenen Reactionen, kann, wie es mir scheint, die Rückwirkung der unterchlorigen Säure mit Chlormetallen nach der Gleichung:

$$HClO + NaCl = NaOH + Cl_2$$

zugegeben und die Reaction zwischen Metallhydroxyden und Chlor als umkehrbar aufgefasst werden nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + Cl_2 \rightleftarrows NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Die Grenzen dieses Gleichgewichtes sind wegen der leichten Zersetzlichkeit der Lösungen und der vielen Componenten schwer zu bestimmen, obgleich auch eine mit Chlorhydrat übersättigte Natronlösung bei niederen Temperaturen, von 0° bis etwa 2°, sich leicht darstellen lässt.

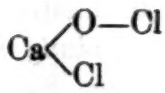
Von den verschiedenen Fällen, in denen die Umkehrbarkeit dieser Reaction beitragen kann zur Aufklärung von Um-

wandlungen, welchen Chlorverbindungen unterliegen, möchte ich mir erlauben etwas eingehender die Reactionen des Chlorkalkes zu besprechen, ohne specielle Versuche anzustellen, da der experimentelle Theil der Frage auch ohnedem schon genügend und vielseitig beearbeitet ist.

Nach Lunge erfolgt die Bildung des Chlorkalkes nach der Gleichung[1])

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

und seine Zusammensetzung wird bekanntlich durch die Formel von Odling-Lunge



ausgedrückt.

Nach der empirischen Gleichung

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$$

wird das gesammte Chlor durch Kohlensäure verdrängt, was Lunge auch veranlasst hatte, dem Chlorkalk eine Formel zu geben, welche von der Zuzammensetzung der Chloralkalien verschieden ist, obgleich er auch zugiebt, dass in wässrigen Lösungen des Chlorkalks, ebenso wie auch in Chloralkalilösungen, Hypochlorit und Chlorid enthalten sind. In trockenem Zustande ist ein derartiges Gemisch unzulässlich, da die Salzsäure von Kohlensäure nicht verdrängt wird, was nothwendig wäre, wenn man auch das zweite Chloratom als bleichend auffasst. Dieses zweite, unmittelbar an Calcium gebundene Chloratom hat nach Lunge im Chlorkalk andere Eigenschaften, als ein ebensolches Chloratom im Calciumchlorid, weshalb er auch die Bildung trockener Bleichverbindungen nur für zweiwerthige (oder mehrwerthige) Metalle zulässt und für einwerthige Metalle die Existenz derartiger Verbindungen, wie z. B. des von Kraut[2]) dargestellten Bleichlithion, für unmöglich hält

Die Verdrängung des Gesammtchlors im Bleichkalk durch Kohlensäure lässt sich, wie es mir scheint, besser erklären,

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **237**, 67.

[2]) Ann. Chem. **214**, 354; **221**, 108; Lunge's Entgegnungen Ann. Chem. **219**, 129; **223**, 106.

wenn man die Reaction zwischen Kalk und Chlor als umkehrbar auffasste:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O.$$

ebenso wie in wässrigen Lösungen, wobei das Vorhandensein freier unterchloriger Säure sich schon durch den von Chlor verschiedenen Geruch des Chlorkalkes constatiren lässt. Aus der Umkehrbarbeit der Reaction erklärt sich auch die Unmöglichkeit, einen Chlorkalk mit theoretischem Chlorgehalt darzustellen, da die auftretende unterchlorige Säure mit Chlorcalcium Chlor rückbildet. Das Durchleiten von Kohlensäure stört dieses Gleichgewicht unter Bildung von Calciumcarbonat und Verdrängen von unterchloriger Säure, welche mit dem vorhandenen Calciumchlorid Chlor entwickelt, welch' letzteres aber auf das gebildete kohlensaure Calcium ohne Wirkung ist, u. s. w. bis zur völligen Umwandlung des Bleichkalkes in Calciumcarbonat.

Die Frage wird folglich darauf zurückgeführt, inwiefern die betreffende Reaction der Chlorbildung, die in wässrigen Lösungen vor sich geht, sich auch auf trockne bleichende Verbindungen anwenden lässt.

Vor allem muss bemerkt werden, dass in allen Reactionen, welche für Chlorkalk charakteristisch sind, eine wesentliche Rolle dem Wasser zukommt, in dessen Abwesenheit diese Reactionen ausbleiben. Der beste Chlorkalk wird nach Lunge und Schäppi[1]) bei einem Wassergehalt des Kalks von 27,8% erhalten, anstatt 23,5% H_2O, welche nach der Formel $Ca(OH)_2$ für den von ihnen benutzten Kalk erforderlich waren. Bei einem geringeren Wassergehalt wird die Menge des absorbirten Chlors kleiner, bei überschüssigem Wasser ebenfalls. Käuflicher Chlorkalk enthält 16%—17% Wasser; z. B. ein guter Laboratoriumchlorkalk von Lunge enthielt 77,18% $CaOCl_2$, 14,63% H_2O und 6,80% $Ca(OH)_2$.

Ebenso wie in Lösungen wirkt die Kohlensäure auf Chlorkalk nur bei einer Temperatur von 70°—100° ein[2]), feuchte Kohlensäure wirkt bei 70° rascher ein als trockne; auf über

[1]) Dingl. pol. Journ. 237, 63. [2]) Das.

Schwefelsäure getrockneten Chlorkalk ist Kohlensäure beinahe ohne Wirkung. In allen Fällen enthält das ausgeschiedene Chlor eine gewisse Menge unterchloriger Säure.[1]) Ein Strom feuchter Luft scheidet beim Erwärmen theilweise Sauerstoff aus und bildet zum Theil Calciumchlorat ohne Chlorentwicklung; trockne Luft gibt bei 38°—42° dieselben Produkte, scheidet aber auch Chlor aus; bei 100° werden aus Chlorkalk 14,94% Cl_2 ausgeschieden, im Rückstande waren nur 1,35% bleichendes Chlor geblieben.[2]) Die Reactionen sind ganz analog den von Förster und Jorre[3]) bei Chloralkalien beobachteten Umwandlungen, wobei mit wechselndem Wassergehalt die Analogie noch grösser wird.

Endlich haben Lunge und Naef[4]) wässriges Chlorcalcium durch Chloroxyd (Unterchlorigsäureanhydrid) in Bleichkalk umgewandelt, wobei ein Theil des Chloroxyds durch das Calciumchlorid absorbirt wurde, im anderen Theile, der aus dem Apparate unabsorbirt entwich, war eine bedeutende Beimengung von freiem Chlor enthalten. Zur Erklärung der Reaction wird von ihnen angenommen, dass ein Atom Chlor aus Calciumchlorid durch unterchlorige Säure als Salzsäure verdrängt wird:

$$CaCl_2 + HClO = CaOCl_2 + HCl,$$

und die verdrängte Salzsäure mit überschüssigem Chlormonooxyd freies Chlor bildet, so dass die gesammte Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$CaCl_2 + Cl_2O = CaOCl_2 + Cl_2.$$

Es scheint mir, die Reaction könnte einfacher erklärt werden durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure (das Calciumchlorid enthielt Krystallwasser) auf Calciumchlorid unter Bildung von Aetzkalk, der mit dem frei werdenden Chlor sich zu Chlorkalk verbindet, zum Theil auch wahrscheinlich mit unterchloriger Säure Calciumhypochlorit bildet. Das erhaltene Produkt enthielt nach den Analysen von Lunge und Naef keine merklichen Mengen von freiem Aetzkalk, was der

---

[1]) Ann. Chem. 219, 145.
[2]) Dingl. pol. Journ. a. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) Ann. Chem. 219, 140.

oben gegebenen Definition von Chlorkalk zu widersprechen scheint. Abgesehen aber davon, dass geringe Mengen von freiem Kalk in den erwähnten Versuchen übersehen werden konnten, sind im gegebenen Falle auch die Reactionsbedingungen andere, — das Produkt enthielt einen Ueberschuss von Calciumchlorid, vielleicht grössere Mengen Wasser als das Kalkhydrat im Chlorkalk, die Reaction vollzog sich bei einem Ueberschuss von unterchloriger Säure, während bei der Bereitung von Chlorkalk die unterchlorige Säure nur als Produkt der Hydrolyse von Chlor[1]), zudem in Gegenwart geringer Mengen Wasser auftritt — alle diese Bedingungen können auf den Gleichgewichtszustand einen Einfluss ausüben und ein Produkt anderer Beschaffenheit mit weniger freier Base geben. Zur Feststellung der Bedingungen des Gleichgewichtes wären specielle Versuche erforderlich, die dadurch sehr erschwert sind, dass die Reaction sich zwischen Gasen und feuchten nicht homogenen Körpern vollzieht.

Die angegebenen Versuche von Lunge, Schäppi und Naef bestätigen also die Möglichkeit, Reactionen in wässriger Lösung mit Processen im trockenen Chlorkalk zu vergleichen. Wie ich oben gezeigt hatte, ist die Bildung von Calciumcarbonat um so reichlicher, je concentrirter die Lösung von Calciumchlorid ist; am besten muss die Reaction bei einem halbtrockenen Zustande der Masse gehen, was wir auch im Chlorkalk sehen, welcher Chlor am energischsten bei einigem Erwärmen in feuchter Kohlensäure ausscheidet; die Rolle der Kohlensäure dabei ist nur die eines Hülfsreagens, die Hauptreaktion besteht in der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Calciumchlorid.

Eine ähnliche Erklärung gibt auch Kraut.[2]) Die Kohlensäure verdrängt unterchlorige Säure, welche ihrerseits in Gegenwart der überschüssigen Kohlensäure das Chlormetall zersetzt, nach den Gleichungen:

$$Ca \cdot O_2 \cdot Cl_2 + CO_2 = Ca.O_2.CO + Cl_2O$$
$$CaCl_2 + Cl_2O + CO_2 = Ca.O_2.CO + 4Cl.$$

---

[1]) S. A. Jakowkin, Z. f. ph. Chem. 29, 4.
[2]) Ann. Chem. 214, 358.

Zur Bestätigung dieser Auffassung leitete er über basisches Chlorcalcium ($CaCl_2.CaO.3H_2O$) unterchlorige Säure, erhielt Chlorkalk und verdrängte sodann das Chlor durch Kohlensäure. Die Rollen der Kohlensäure und der unterchlorigen Säure sind übrigens von ihm nicht angegeben.

Die Frage über die Constitution des Chlorkalks bekommt auf diese Weise einen anderen Charakter. Ob dieselbe durch die Formel Ca(OCl)Cl ausgedrückt wird oder der Chlorkalk eine Mischung oder Combination anderer Art der Zusammensetzung, $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$, vorstellt, ist für seine Reactionen ohne Bedeutung und gehört in den Bereich von Molekulargewichtsbestimmungen, wie etwa die beiden Formeln des Alauns $KAl(SO_4)_2$ oder $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$. Versuche von R. Fresenius[1]) noch aus dem Jahre 1861 sprechen übrigens eher dafür, dass wir es mit einer gewöhnlichen Mischung zu thun haben. Er extrahirte Chlorkalk nacheinander mit kleinen Mengen Wasser und fand, dass die ersten Portionen auf 1 Aeq. unterchlorigsaures Calcium über 4 Aeq. Chlorcalcium (in alten Aequivalentenformeln) lösten, nachher wird unterchlorigsaures Calcium mehr gelöst als Chlorcalcium. Ausserdem zerfliesst der Chlorkalk an feuchter Luft bekanntlich in ähnlicher Weise wie Calciumchlorid. — Was aber die leichte Zersetzlichkeit der festen Hypochlorite von Calcium[2]) und Natrium[3]) betrifft, so sind sie in wässrigen Lösungen erhalten worden; auch haben sie einen grossen Krystallwassergehalt, der natürlich ihre Zersetzlichkeit fördert. In wasserfreiem Zustande würden sie möglicher Weise viel beständiger sein.

In jedem Falle ist die Bildung trockner Bleichverbindungen unabhängig von der Valenz der Metalle und ebenso für einwerthige, wie auch mehrwerthige Metalle möglich. Das ist auch von Kraut durch die Darstellung von Bleichlithion bewiesen. Von anderen Metallen geben Natron und Kali keine Bleichsalze, bilden aber mit Chlor ein Gemenge von Chlorid und Chlorat; Baryt und Strontian, welche Krystallwasser ent-

---

[1]) Ann. Chem. 118, 317.
[2]) Kingzett, Chem. News 31, 113; 32, 21.
[3]) M. Muspratt u. Smith, Chem. Centralbl. 1899, I, 405, 1061.

halten, absorbiren ebenfalls wenig bleichendes Chlor und bilden viel Chlorat, wobei der Gehalt an bleichendem Chlor von dem Wassergehalt dieser Basen abhängt. Calciumhydroxyd im Gegentheil, das kein Krystallwasser bindet und auch sein Hydratwasser leicht abgiebt, absorbirt mit Leichtigkeit Chlor, beinahe ohne Bildung von Chlorat. Die Oxyde schwerer Metalle sind zu wenig energisch, um Hypochlorite zu bilden. Die Bildung von trocknen Bleichverbindungen ist auf diese Weise hauptsächlich von dem Charakter des Hydratwassers der Oxyde abhängig, unter denen das Calciumhydroxyd die günstigsten Verhältnisse bietet. Für andere Haloïde können diese Bedingungen sich natürlich auch anders gestalten.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Technologischen Instituts.

Kanarin und Pseudoschwefelcyan;

von

Dr. A. Goldberg.

Im 17. Hefte des Jahrganges 1900 der „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ Seite 3164 macht Br. Pawlewski unter dem Titel: „Neue Bildungsweise von Kanarin“ einige Mittheilungen über die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Rhodanammonlösungen. Dieselben gaben mir die Anregung, das oben gestellte Thema in Form des nachfolgenden vorläufigen Berichtes zu behandeln. Eine ausführliche, zur weiteren Begründung desselben dienende, die Resultate mehrjähriger Arbeit zusammenfassende Abhandlung: „Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes“, welche zu einem bestimmten Zwecke bisher zurückgehalten wurde, wird Ende dieses Semesters nachfolgen.

Der auf rein chemischem Wege dargestellte eigentliche gelbe Farbstoff aus Rhodansalzen (— Kanarin genannt, zur Gruppe der substantiven Baumwollfarbstoffe gehörig —) und die gleichfalls auf rein chemischem Wege nach verschiedenen Methoden erhältlichen Pseudoschwefelcyanprodukte sind, wie dies auch schon früher, wenn auch in unbestimmter Form ausgesprochen worden ist[1]), ganz wesentlich verschiedene Dinge.

Der eigentliche gelbe Farbstoff entsteht erst in Form eines Alkalisalzes aus den Pseudoschwefelcyanprodukten bei Behandlung derselben mit Kali- oder Natronlauge, durch welche tief eingreifende Veränderungen hervorgebracht werden, und tritt dabei einem zweiten sich einstellenden organischen Umsetzungsprodukte gegenüber, welches aber nicht im mindesten

---

[1]) W. Markownikow, Ber. 17, 279 (Ref.), D.R.P. 32356 (Miller'sches Kanarin betr.).

färbende Eigenschaften aufweist, überhaupt nur als Nebenprodukt auf.

100 Grm. Rhodankalium in mässig concentrirter Lösung lieferten:

	Pseudoschwefelcyanprodukt	Eigentlicher Farbstoff (Kanarin), aus dem ausgefällten Natronsalz durch Salzsäure wieder zur Ausscheidung gebracht.
a) mit überschüssigem Chlor behandelt	43,3 Grm.	3,9 Grm.
b) nach Miller's Vorschrift mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt	35—40 Grm.	0,6 Grm. bezw. 1,0 Grm.
c) mit äquivalenter Menge Brom behandelt	32,0 Grm.	2,0 Grm.
d) mit doppelt äquivalenter Menge Brom behandelt	58,9 Grm.	1,9 Grm.
e) mit dreifach äquivalenter Menge Brom behandelt	40,0 Grm.	ca. 2,0 Grm.
f) mit 100 Grm. rother rauchender Salpetersäure	30,0 Grm.	3,5 Grm.
g) 100 Grm. Rhodanammon gaben mit 100 Grm. Ammonpersulfat	4,4 Grm.	ca. 0,3 Grm.

Dem entsprechend besitzen auch die durch Behandlung von Pseudoschwefelcyan mit Alkalilaugen entstehenden, früher zu direkter Anwendung in der Färberei empfohlenen Lösungen eine nur sehr geringe Färbekraft.

Aus der alkalischen Lösung lässt sich der eigentliche Farbstoff (— der im Folgenden nun kurz als Kanarin bezeichnet werden soll, —) auf Grund der Schwerlöslichkeit seines Natronsalzes zur Abscheidung bringen. Dieses fällt als

amorpher, schleimiger, ausserordentlich voluminöser, sich nur langsam absetzender, je nach Reinheitsgrad oder Art der Abscheidung orangerother bezw. bräunlicher Niederschlag aus, welcher, nachdem er durch Absitzenlassen, Dekantiren und wiederholtes Nachwaschen mit verdünnter Natronlauge durch Dekantation und schliessliches Filtriren von den Mutterlaugen befreit worden ist, beim Trocknen ausserordentlich stark zusammenschrumpft und nach völligem Trocknen in zusammengebackenem Zustande eine leicht zerbröckelnde, glänzende, dunkelbraunrothe Masse bildet. Beim Zusammenbringen der getrockneten Massen mit Wasser tritt zunächst eine ausserordentlich starke Aufquellung, mit sehr viel Wasser schliesslich Lösung ein, welche durch Erwärmen gefördert werden kann. Die verdünnten wässrigen Lösungen haben ausgesprochene Neigung zur Dissociation (hydrolytische Spaltung). Eine partielle Dissociation stellt sich übrigens auch beim Stehenlassen bezw. Auswaschen des aufgequollenen Salzes mit reinem Wasser ein.

Die Analysen des durch verdünnte Salzsäure aus dem Natronsalz bezw. mehrfach umgearbeiteten Natronsalz freigemachten Kanarins führten zu der Formel: $H_6C_8N_8S_7O$ bezw. einem Mehrfachen derselben. Der freie Farbstoff fällt zunächst gleichfalls sehr voluminös und schleimig und meist von hellbräunlicher Farbe aus, lässt sich auch nur durch wiederholtes Auswaschen im Fällungsgefässe vor dem Filtriren genügend reinigen und backt beim Trocknen gleichfalls zu einer dem Natronsalz ähnlichen, nur noch etwas dunkleren glänzenden Masse zusammen, welche nach dem Zerreiben zu einem feinen Pulver eine gelbrothe Farbe annimmt. Er ist in hohem Grade beständig gegen Reduktionsmittel. Von den unter verschiedenen Verhältnissen auftretenden Zersetzungsprodukten verdienen Cyanursäure und Derivate derselben hervorgehoben zu werden.

Die Untersuchung der Alkalisalze lehrte, dass bei der Bildung bezw. Abscheidung derselben aus alkalischer Lösung nur ein Drittel des gesammten ursprünglich im freien Kanarin enthaltenen Wasserstoffs durch Alkalimetall ersetzbar ist.

Kanarin wird gleichfalls — und zwar in einer Ausbeute von 30% bis 40% vom Gewichte des angewendeten Rhodanids

erhalten, wenn man entsprechend dem den Gegenstand des D.R.P. 101804 bildenden Verfahren trocknes Halogen in äquivalenter Menge bei bestimmter Temperatur und unter Verhältnissen, welche einen gleichmässigen Verlauf der Reaktion gestatten, auf trocknes Rhodanid zur Einwirkung bringt und das zunächst neben Alkalihaloid bezw. Erdalkalihaloid gebildete wasserstofffreie Schwefelcyan (CNS)x mit Alkalilauge behandelt. Der Farbstoff wird wiederum als Natronsalz abgeschieden. Der Nachweis der Identität des gelben Farbstoffes nach D.R.P. 101804 mit dem aus den verschiedenen Pseudoschwefelcyanprodukten entstehenden Kanarin konnte sowohl durch Analyse, Vergleichung der Verhältnisse bei der Salzbildung und bei der Wiederabscheidung aus der Salzlösung, ferner auch durch das ganz gleiche Verhalten der Farbstoffprodukte beim Ausfärben sowie auch auf der Faser erbracht werden.

Die bei der Abscheidung des nach D.R.P. 101804 dargestellten Kanarinnatriums verbleibende alkalische Lösung giebt bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure neben einer bemerkenswerthen Menge freien Schwefels stets einen mattgelb gefärbten, zunächst gleichfalls schleimig-voluminös ausfallenden amorphen Körper (Nichtfarbstoff), dessen Menge ca. ein Drittel bis kleine Hälfte derjenigen des gleichzeitig erhaltenen Farbstoffs beträgt. Er lieferte nach vorangegangener mehrtägiger Extraktion im Soxhlet'schen Apparat mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit Alkohol auf die Formel $H_4C_3N_4S_2O$ hinweisende Zahlen und gab beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in reichlichster Menge Cyanursäure, bei der Behandlung mit Schwefelammon unter Druck Dithiomelanurensäure, mit Ammoniak unter Druck dagegen in der Hauptsache Thioammelin.

Die Hauptphasen des dem D.R.P. 101804 ensprechenden Processes der Kanarinbildung dürften demnach wenigstens in quantitativer Beziehung durch folgende einfache Formeln zu veranschaulichen sein:

I. $nKSCN + nCl = nKCl + (CNS)n.$

II. $(CNS)_{12} + 6H_2O = \underbrace{H_6C_3N_3S_7O}_{\text{Kanarin}} + \underbrace{H_4C_3N_4S_2O}_{\text{gelber Körper.}} + COS + H_2S_2O_3$

III. $2COS + H_2S_2O_3 = H_2O + 4S + 2CO_2.$

Es möge auch darauf hingewiesen werden, dass für das Zustandekommen der Farbstoffnatur des in vorwiegender Menge auftretenden Spaltungsproduktes des ursprünglichen wasserstofffreien Schwefelcyans (CNS)x gerade auch durch die Behandlung mit Alkalien hervorgerufene molekulare Umlagerungen von besonderer Bedeutung sein werden.

Die unter den verschiedensten Verhältnissen dargestellten, von etwa vorhandenem freien Schwefel durch Schwefelkohlenstoff zuvor befreiten Pseudoschwefelcyanprodukte habe ich stets sauerstoffhaltig gefunden, und zwar betrug der Sauerstoffgehalt nie unter 3% beim Arbeiten nach KSCN ~ 2 Br und KSCN ~ 3 Br (vgl. obige Tabelle) sogar bis zu ca. 8% bezw. 9%. Diese Resultate stehen in Einklang mit denen von Parnell, Völckel und Jamieson.[1])

Die specielle Untersuchung der Filtrate von den mittelst Halogenen ausgefällten Pseudoschwefelcyanprodukten lehrte ferner, dass bei Anwendung der äquivalenten Menge Halogen noch ganz beträchtliche Mengen Rhodanwasserstoff in der bereits kräftig sauer reagirendeu Lösung enthalten waren, dass die Rhodanreaktion selbst durch die doppelt äquivalente Menge Halogen noch nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, wohl aber durch die dreifache. In letzterem Falle (vgl. e vorstehende Tabelle) war die Ausbeute an Pseudoschwefelcyan aber wieder geringer als nach d.

In allen Fällen war im Filtrate Schwefelsäure, Blausäure, Ammoniak (letzteres als Umwandlungsprodukt von intermediär gebildeter Blausäure oder Cyansäure) enthalten, und zwar erwiesen sich die ermittelten Mengen Schwefelsäure und Ammoniak bei e (vgl. Tabelle) grösser als bei d, und bei d wieder grösser als bei c. Bei e ergab sich auch die grösste Menge freier Säuren.

Das Auftreten freier Säure, die Bildung von Schwefelsäure und Blausäure konnte aber auch bereits constatirt

---

[1]) Parnell, Ann. Chem. 39, Jahrg. 1841, S. 198; Völckel, Ann. Chem. 43, Jahrg. 1842, S. 87; Jamieson, Ann. Chem. 59, Jahrg. 1846, S. 339.

werden, als nach dem Verhältniss 2KSCN ~ 1Br gearbeitet wurde.

Daraus dürfte hervorgehen, dass der Process der Bildung der Pseudoschwefelcyanprodukte von Anfang an nach verschiedenen Richtungen verläuft, dass das Lösungswasser an derselben mit betheiligt ist, und sich auch die durch Bildung von Schwefelsäure, durch die auftretende freie Säure u. s. w. gekennzeichnete oxydirende Wirkung des Halogens, im wesentlichen der Gleichung

$$KSCN + 8Br + 5H_2O = KHSO_4 + 8HBr + CONH$$

entsprechend, gleich von Anfang an mit einstellt.

Darnach finden aber auch die oben mitgetheilten Verhältnisse bezüglich der Ausbeute sowie auch der Umstand, dass in den ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukten zuweilen freier Schwefel sowie Persulfocyansäure nachgewiesen werden konnte, ihre einfachste Erklärung.

Die Bildung der stets nur geringen Mengen Kanarin bei alkalischer Behandlung der Pseudoschwefelcyanprodukte macht es aber zum mindesten auch wahrscheinlich, dass auch ein von etwa vorhanden gewesenem freien Schwefel und von Persulfocyansäure befreites derartiges Produkt noch kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge zweier oder mehrerer Substanzen ist, wie dies Liebig übrigens bereits 1844 ausgesprochen hat.[1]) Eine Isolirung dieser Gemengtheile als solcher (— d. h. ohne gleichzeitige Umsetzung derselben, wie etwa bei der Alkalibehandlung oder längerem Kochen mit Wasser —) ist noch nicht gelungen.

Die sich in vielen Lehrbüchern für das Pseudoschwefelcyan wiederfindende empirische Formel $HC_3N_3S_3$ ist von Laurent und Gerhardt aufgestellt worden.[2]) Dieselben fanden, dass dem mittelst Chlor aus einer Rhodankaliumlösung dargestellten gelben amorphen Pseudoschwefelcyan häufig unter dem Mikroskope wahrnehmbare weissliche Nadeln und Schuppen

[1]) Ann. Chem. 50, Jahrg. 1844, S. 339.
[2]) Ann. Chim. (3) 19, 99; Compt. rend. 22, 460.

beigemengt sind, dass man aber ein von denselben freies Produkt erhält, wenn das Durchleiten des Chlors zu verschiedenen Zeiten unterbrochen, von zunächst gebildetem Pseudoschwefelcyan abfiltrirt und dann von neuem Chlor eingeleitet wird. Derartige, von krystallisirter Substanz freie, scharf getrocknete Produkte gaben ihnen auf die Formel $HC_3N_3S_3$ stimmende Zahlen. Völckel[1]) konnte im Gegensatze zu Laurent und Gerhardt sauerstofffreie Produkte direct überhaupt nicht erhalten. Auch mir ist es nicht gelungen, nach der speciellen Vorschrift von Laurent und Gerhardt arbeitend, das Pseudoschwefelcyan sauerstofffrei darzustellen.

Als Völckel[1]) aber das vorher getrocknete erste Reaktionsprodukt (Pseudoschwefelcyan mit Chlor ausgefällt) in concentrirter Schwefelsäure löste, — wobei übrigens keine direct warnehmbare Wärmeentwicklung eintritt — und das durch Fällung mit Wasser aus der schwefelsauren Lösung wieder erhaltene Produkt nach Trocknung an der Luft mit absolutem Alkohol auskochte, bekam er sauerstofffreie Rückstandprodukte, welche ihm für Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel ähnliche Werthe lieferten, wie sie Laurent und Gerhardt für das von ihnen dargestellte oben näher charakterisirte ursprüngliche Pseudoschwefelcyanprodukt erhalten hatten. Doch giebt Völckel, weil sich dann mit Rücksicht auf die übrigen vorhandenen analytischen Daten der ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukte eine eventuelle Wasseraufnahme bezw. Wasserabspaltung besser erklären liesse, der Formel $H_2C_4N_4S_4$ für das aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser wieder ausgefällte Produkt den Vorzug.

Gelegentlich der Berichterstattung über die letztgenannte Arbeit Völckel's im Journ. pr. Chemie Jahrg. 1854, Bd. 61, S. 253 wird bereits darauf aufmerksam gemacht, dass directe Stickstoffbestimmungen zur Bestätigung des Freiseins von Sauerstoff fehlen. Völckel ist aber auch den Beweis dafür schuldig geblieben, dass das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Pseudoschwefelcyanprodukt völlig und ganz unverändert durch Wasser wieder zur Ausscheidung gelangt. Nach dem

[1]) Ann. Chem. 89, Jahrg. 1854, 125.

Ergebniss einiger Versuche, die zur Entscheidung dieser Frage geeignet sein dürften, scheint das nicht der Fall zu sein, wenn auch die Zahlen für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalt, welche Völckel für das aus der schwefelsauren Lösung wieder erhaltene Produkt angiebt, bisher im allgemeinen Bestätigung gefunden haben.

Die Formel $HC_3N_3S_3$ besteht demnach auch selbst nur für den Hauptbestandtheil der ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukte ebensowenig zu Recht als für das eigentliche Kanarin.

Chemnitz, Chemisches Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten.

Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter und über den Bau der Bestandtheile desselben;

von

I. Kondakow und **N. Bachtschiew.**

(II. Abhandlung.)

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

Vor einigen Jahren arbeitete N. Bialobrczeski in unserem Laboratorium mit dem ätherischen Buccoblätteröl und wies nach, wie aus seiner ausführlichen Abhandlung, die in der Pharmaceut. Zeitschrift f. Russl. XXXV Nr. 22—28 erschien, wie auch aus der Mittheilung von Kondakow ersichtlich ist, dass es nicht, wie es die früheren Untersucher, Brandes, Spica, Flückiger und Schimoyana angeben, nur aus zwei, sondern zum mindesten aus drei Körpern bestehe, wobei der eine von ihnen sauerstofffrei, die beiden anderen sauerstoffhaltig sind.

Weiter wurden durch diese Untersuchungen, welche hauptsächlich auf die Trennung der einzelnen Bestandtheile des genannten Oeles gerichtet waren, festgestellt, dass der sauerstofffreie Bestandtheil des Eleaoptens aus einem hydroaromatischen Kohlenwasserstoff besteht, der sauerstoffhaltige ein Keton ist, welches stark an eines der Menthone erinnert und nicht ein Isomeres des Borneols ist, wie es Flückiger[1]) annimmt. Das Stearopten dieses Oeles ist ein Oxyaldehyd.

Da N. Bialobrczeski in seiner Arbeit weder die Erklärung des Baues dieser Oelbestandtheile, noch die Feststellung aller Wechselbeziehungen derselben untersuchte, so blieb diese Seite der Frage ganz unberührt.

Die weiteren von uns zur Ausfüllung dieser wesentlichen Lücken ausgeführten Untersuchungen führten uns auch zur endgültigen Entscheidung dieser Fragen, bis auf einige Einzelheiten, welche noch eine weitere Ausarbeitung benöthigen.

---

[1]) Arch. Pharm. 206, 183; 218, 224.

Unser Untersuchungsmaterial, das ätherische Oel, wurde von Schimmel & Co. oder von Haensel (Pirna) verschrieben.

Seinen Eigenschaften und seinen Bestandtheilen, besonders dem Gehalte an Diosphenol nach, unterscheidet sich, wie aus den beigegebenen Daten ersichtlich, das Oel der erstgenannten Firma sehr vom Oel der Firma Haensel.

	Schimmel & Co.	Haensel	
	Barosma betulina	Barosma betulina	Barosma serratifolia
Spec. Gewicht	0,9573 (20,6°)	0,9593 (20°)	0,9322 (20°)
Drehungsvermögen	— 48′	— 31,57°	— 12,60°
Brechungsvermögen	—	1,4799	1,4811

Das ätherische Oel von Schimmel & Co. aus Barosma betulina ist reicher an Diosphenol, wie aus den Berichten dieser Firma ersichtlich, als das Oel aus Barosma serratifol. So ist es auch erklärlich, dass aus dem ersteren Oele sogar bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle des Stearoptens ausgeschieden werden.

Das Oel von Haensel, auch aus Barosma betulina, ist im Vergleich zu dem von Schimmel & Co. so arm an Diosphenol, dass es nur durch Ausfrieren abgeschieden werden kann und dabei noch in sehr kleiner Menge; aus dem Oel von B. serratifol. werden gar keine Diosphenolkrystalle abgeschieden, auch nicht bei —20°.

Wie solche Verschiedenheit an Diosphenolgehalt der Fabrikate dieser beiden Firmen zu erklären ist, lässt sich schwer sagen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hängt sie davon ab, dass das Ausgangsmaterial, welches diesen beiden Firmen zur Gewinnung der Oele dient, unter verschiedenen klimatischen Bedingungen wächst, oder von ihren Culturverschiedenheiten, oder aber, dass nicht ein und dieselbe Varietät der Bar. betul. den beiden Firmen zur Oeldarstellung dient.

Die besten Oele enthalten nach unseren Ergebnissen annähernd 10% Kohlenwasserstoff, 60% Keton, 20% Diosphenol, 5% Harze und 5% andere Beimengungen.

Weiter wurde von uns constatirt, dass, je höher das

specifische Gewicht und je geringer das Brechungsvermögen, um so grösser der Diosphenolgehalt war.

Aus der Gesammtheit der in unserem Laboratorium von Bialobrczeski und uns ausgeführten Untersuchungen hat sich endgültig ergeben, dass das ätherische Oel der Buccoblätter aus Kohlenwasserstoff, Keton und Diosphenol besteht.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Oel zuerst von Bialobrczeski nach früher beschriebenem Verfahren abgeschieden und erhielt hauptsächlich auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung die empirische Formel $C_{10}H_{18}$.

Bei der sorgfältigen Controlle dieser Ergebnisse wurde gefunden, dass der Kohlenwasserstoff die Formel $C_{10}H_{16}$ hat. Die Ursache dieses Untersuchungsfehlers beruht darauf, dass der von Bialobrczeski abgetrennte Kohlenwasserstoff nicht genügend rein war und wahrscheinlich Spuren des Ketons enthielt.

Der von uns ganz rein isolirte Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch.

Bei 759 Mm. siedet er bei 175°—176°; bei 15 Mm. bei 66°—67°.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d\ \frac{19°}{19°} = 0{,}8545.$$

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens wurde gefunden:

$$\alpha_D = +64°. \qquad [\alpha]_{D19} = +74°\ 53'.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D\ 1{,}47174.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16} + 2$:		Gefunden:
Nach Traube	44,69	44,54
Nach Traube u. Brühl	44,34	

Die Elementaranalyse ergab Folgendes:

0,2500 Grm. der Subst. gaben 0,812 Grm. CO_2 u. 0,2620 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
C = 88,23	88,56
H = 11,76	11,64.

Aus den eben beschriebenen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs war nicht schwer zu folgern, dass er zu der Gruppe der Terpenkohlenwasserstoffe gehört, deren Siedepunkt bei 170°—180° liegt.

Von diesen Kohlenwasserstoffen kommen am häufigsten in den ätherischen Oelen das Limonen, Dipenten, seltener das Silvestren und Carvestren, noch seltener das Phellandren und Terpinen vor. Da der soeben angeführte Kohlenwasserstoff keine Blaufärbung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, d. h. nicht die Reaction von Wallach[1]) [Baeyer[2])] giebt, so kann es nicht Silvestren, auch nicht Carvestren sein; da sein Siedepunkt höher liegt als beim Phellandren und da weiter unser Kohlenwasserstoff durch Beständigkeit sich von diesem Kohlenwasserstoff unterscheidet, so kann er auch nicht Phellandren sein, und endlich kommt er nicht durch seinen Siedepunkt und nicht durch sein Drehungsvermögen dem Terpinen nahe, so dass er augenscheinlich dem Limonen am ähnlichsten ist.

Zur weiteren Charakteristik und zur Bestätigung unserer Folgerung wurde sein Verhalten zu Brom untersucht, da die Tetrabromide der Limonene und des Dipentens so charakteristisch sind, dass man hoffen konnte, sogar mit kleinen Mengen des Kohlenwasserstoffs ihn zu charakterisiren. Die Bromirung des Kohlenwasserstoffs wurde von uns unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, entweder nach Wallach[3]), oder nach Baeyer-Villiger[4]), oder Power-Kleber oder nach anderen Modificationen dieser Methoden. Das erhaltene krystallinische Bromprodukt schmilzt anfangs bei 103°—112°. Durch wiederholtes Bearbeiten mit Alkohol und Aether wurden zwei Bromprodukte isolirt. Eins derselben (die leichter löslichen Krystalle) schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 104°. Diese Krystalle haben absolut keinen Geruch und die Form, welche nach der Beschreibung von Kunze[5]) für das Tetra-

---

[1]) Ann. Chem. 239, 230.
[2]) Ber. 27, 3490.
[3]) Ann. Chem. 239, 3; 264, 14.
[4]) Ber. 27, 448.
[5]) Zeitschr. f. Krystallographie 10, 2.

bromid des Limonens so charakteristisch ist; sie lösen sich in Aether, Alkohol und Chloroform. Die Bestimmung des Drehungsvermögens dieses Tetrabromids in Chloroformlösung gab Folgendes.

$S = 0{,}2265.$ $d = 1{,}5133.$ $l(CHCl_3)$ 13,7425.
$t = 9^0.$ $p^0 = 1{,}6214.$
$\alpha_D = +1{,}48.$ $[\alpha]_D = +73{,}31^0.$

Nach Wallach und Conrady[1]) hat das Tetrabromid aus dem Rechts-Limonen in Chloroformlösung das Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D = +73{,}27^0$.

Aus dem Anteil des Tetrabromids, welcher sich schwerer in den oben angeführten Lösungsmitteln löst, wurde eine geringe Menge Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 119° schmolzen.

Diese Krystalle lösen sich gut in Chloroform, viel schwerer in Alkohol und in Aether und haben die Form von Prismen. Endlich wurden noch Krystalle erhalten, die bei 108°—113° schmelzen, sie stellen augenscheinlich ein Gemenge beider Arten oben angeführter Krystalle vor.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens der erhaltenen Krystalle in Chloroformlösung ergab:

$s = 0{,}196.$ $l(CHCl_3) = 16{,}1215.$ $p = 1{,}216.$ $d = 1{,}4972.$
$\alpha_D = +1^0\ 8'.$ $[\alpha]_D = +53^0\ 5'.$

Also stellen die in Alkohol und Aether schwerer löslichen Tetrabromidkrystalle, wie der höhere Schmelzpunkt und das specifische Drehungsvermögen zeigt, ein Gemisch von Krystallen des Dipententetrabromids mit dem rechten Limonentetrabromid, mit vorherrschend letzterem Tetrabromid, vor.

Durch diese Ergebnisse ist ganz klargelegt, dass die Kohlenwasserstoffe, welche wir aus dem ätherischen Buccoblätteröl rein isolirten, aus einem Gemenge von Rechts-Limonen und Dipenten bestehen.

Dadurch wird auch sein geringeres Drehungsvermögen im Vergleich zum Rechts-Limonen und die Bildung zweier Arten von Krystallen des Tetrabromids u. a. erklärt.

Da bei unseren Arbeiten keine Umwandlungsbedingungen für das Limonen in Dipenten vorhanden waren, so ist es

[1]) Ann. Chem. 252, 141.

zweifellos, dass in dem Oele sich ein Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe befindet.

Das Keton-Menthon.

Der andere Bestandtheil des Elaeoptens enthält Sauerstoff und wurde von Flückiger für ein Isomeres des Borneols gehalten, nach der Untersuchung von Bialobrczeski ist es ein Keton.

Die Ketonnatur dieses Körpers wurde von ihm damals auf Grund der erhaltenen Ergebnisse dargethan, im besonderen auf Grund der Fähigkeit desselben, Hydrazone und Oxime zu bilden, ebenso auch, ähnlich einigen Ketonen der Fett- und hydroaromatischen Reihe, mit Brom zu reagiren, dann aus seinem Unvermögen, in Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium zu treten. Auf Grund aller dieser Daten wurde die Folgerung ausgesprochen, dass das Keton dem Menthon ähnlich ist; dieses wird durch die gegenwärtige Untersuchung voll bestätigt.

Das reine Keton, welches keine Kohlenwasserstoffe und kein Diosphenol enthält, hat bei 760 Mm. den Siedepunkt 208,5°—209,5° und stellt eine ganz farblose, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit vor, mit einem angenehmen Pfeffermünzgeruch.

Analyse des Ketons:

1. 0,3743 Grm. Subst. gaben 1,0598 Grm. CO_2 u. 0,38375 Grm. H_2O.
2. 0,2675 Grm. Subst. gaben 0,763 Grm. CO_2 u. 0,278 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:	
	1.	2.
C = 77,92	77,52	77,79
H = 11,68	11,39	11,52.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d\,\frac{19^0}{19^0} = 0{,}9004.$$

Das Drehungsvermögen war:

$$\alpha_D = -14^0\,58'. \qquad [\alpha]_D = -16^0\,6'.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1{,}45359.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
Nach Brühl 46,34	46,28

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den von Bialobrczeski erhaltenen Ergebnissen zeigt, dass auch das von ihm erhaltene Keton nicht genügend gereinigt war und eine Beimengung von Kohlenwasserstoff enthielt, davon hängt auch das verhältnissmässig geringe Drehungsvermögen und dann der niedrigere Siedepunkt ab. Directe Versuche bestätigten dieses. So hatte die Fraction des Ketons von der Siedetemperatur 206°—208°, welche Kohlenwasserstoff enthielt, ein geringeres Drehungsvermögen: $\alpha_D = -6°35'$. Die an Kohlenwasserstoffen noch reichere Fraction mit der Siedetemperatur 202°—206° hat ein noch kleineres Drehungsvermögen: $\alpha_D = -3°25'$. Endlich hat die Fraction, welche den Kohlenwasserstoffen am nächst ensteht, mit der Siedetemperatur 190°—202°, das Drehungsvermögen $\alpha_D = +16°55'$.

Andererseits hat die Fraction von höherer Siedetemperatur 209,5°—210°, welche die Diosphenolreaction giebt, ein grösseres Drehungsvermögen, als die Ketonfraction: $\alpha_D = -16°2'$, $[\alpha]_D = -18°02'$. Da aber das Diosphenol selbst gar kein Drehungsvermögen besitzt, so liegt nahe, dass das Drehungsvermögen des absolut reinen Ketons noch grösser sein und sich dem Drehungsvermögen des links-Menthons aus dem Pfeffermünzöl nähern wird, obgleich es uns trotz aller Versuche nicht gelang, ein solches zu erhalten. Zur endgültigen Reinigung des Ketons von den Beimengungen versuchten wir, es in das Oxim oder Semicarbazon überzuführen; da aber bei der Regeneration das Keton aus diesen Verbindungen so wie so nicht unverändert zurückerhalten wird, so eignen sich diese Verbindungen nicht für den Zweck, sie eignen sich nur zur Erkennung des Menthons selbst. Das Oxim erwies sich wie bei Bialobrczeski als Flüssigkeit, was auch auf Grund der Untersuchungen von Beckmann[1]) zu erwarten war; er bewies, dass je grösser im links-Menthon die Beimengungen vom rechtsdrehenden Isomeren ist, um so mehr sich die Krystallisationsfähigkeit des links-Menthonoxims verringert und sich ganz verliert bei bestimmten Mengen derselben.

Nachdem es uns nicht gelungen war, ein festes Oxim aus unserem Menthon zu erhalten, obgleich es ein grosses

[1]) Ann. Chem. 250, 262; das. 289, 362; dies. Journ. [2] 55, 17.

Drehungsvermögen besass, so stiegen bei uns Zweifel auf, ob dieses Keton wirklich ein Menthon ist.

Um diese Zweifel zu beseitigen, wurden die Reduktionsprodukte des Ketons studirt.

Die Reduktion wurde von uns in Methylalkohollösung mit Natrium ausgeführt. Nach der ersten Reduction erstarrte das erhaltene Menthol[1]) bei der Destillation mit Wasserdämpfen nicht im Kühler, es siedete bei 9 Mm. zwischen 92° und 98°.

Das destillirte Reactionsprodukt krystallisirte bei der Abkühlung auf 0°.

Das Unvermögen des Menthols zu krystallisiren durch Beimengung des noch nicht reducirten Ketons erklärend, wurde eine zweite Reduktion ausgeführt. Bei der Destillation dieses nach der zweiten Reduktion erhaltenen Produktes mit Wasserdämpfen krystallisirte es schon im Kühlrohre.

Nach der Destillation bei 11 Mm. siedet es bei 98,5°—100° und erstarrt fast ganz zu einer krystallinische Masse.

Die Krystalle schmelzen nach dem Austrocknen zwischen Thonplatten bei 38,5° und haben die Form dünner Nädelchen vom Geruch des natürlichen Menthols, sie lösen sich in allen organischen Lösungsmitteln.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens in Alkohollösung gab Folgendes:

$s = 1{,}136.$ $d = 0{,}7988.$ $l\,(C_3N_6O)\ 12{,}875.$ $p = 8{,}11.$

$\alpha_D = +\,1°\,50'.$ $[\alpha]_D = 28{,}33°.$

Da die Krystalle beim Aufbewahren feucht wurden, so wurden sie wiederholt mit Aether bearbeitet und zwischen Thonplatten aufbewahrt und sodann das Drehungsvermögen von Neuem bestimmt.

$s = 0{,}7078.$ $d = 0{,}797.$ $l\,(C_3H_6O)\ 10{,}388.$ $p = 6{,}411.$

$\alpha_D = +\,1°\,40'.$ $[\alpha]_D = +\,32°\,37'.$

Der von den Thonplatten aufgesogene flüssige Antheil wurde mit Aether ausgezogen und zur Reinigung von dem etwa beigemengten Menthon nach dem Verfahren von Beckmann[2]) mit Hydroxylamin bearbeitet. Nach dieser Bearbeitung

---

[1]) Ausser Menthol wurde dabei noch ein Pinakon erhalten.

[2]) Dies. Journ. [2] 55, 17.

wurde ein festes Menthol erhalten, welches bei 38,5°—39° schmolz.

Analyse:

0,1470 Grm. Subst. gaben 0,4189 Grm. CO_2 und 0,1582 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden:
C = 77,92	77,82
H = 11,69	11,76.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab Folgendes:

$$d\,\frac{32^0}{32^0} = 0{,}9006.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1{,}45869 \text{ bei } 32^0.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 47,55	47,33.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Menthols wurde das Benzoat dargestellt; es hatte den Schmelzp. 82°.

Beim Bearbeiten des Menthols mit Phosphorsäureanhydrid nach Walther[1]) wurde das Menthen erhalten, welches folgende Eigenschaften besass. Es siedete bei 785 Mm. über Natrium bei 166,5°—168,5°.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d\,\frac{19^0}{19^0} = 0{,}8112.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1{,}45109.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$ ╞:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 45,65	45,67.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$S = 0{,}3$. $p = 4{,}57$. $l\,(C_2H_5OH)$ 6,569. $d = 0{,}7906$ (21,6°).

$$\alpha_D = -1^0\,30'. \qquad [\alpha]_D = -13^0\,46'.$$

Bei der Reduktion unseres Menthons wurde, wie erwähnt, ausser festem Menthol noch ein schwer krystallisirbarer Theil mit folgenden Eigenschaften erhalten. Er siedete bei 18 Mm. bei 106,5°—109°.

---

[1]) Ann. Chim. **32**, 288.

Das spec. Gew. war:

$$d\,\frac{21{,}6^0}{21{,}6^0} = 0{,}9041.$$

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = +\,23^0\,58'. \qquad [\alpha]_D = +\,26^0\,30'.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}461793.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 47,55	47,42.

Auf solche Weise wurde bei der Reduktion des Ketons mit bedeutendem Linksdrehungsvermögen Rechtsmenthol erhalten, welches bis jetzt, wie es scheint, noch niemals erhalten wurde und welches sich scharf von Beckmann's[1]) Isomenthol unterscheidet, besonders durch sein Drehungsvermögen, da wie aus den Untersuchungen von Beckmann und Anderen bekannt ist, bei der Reduktion beider Menthone nur das rechts-Isomere erhalten wird.

Weiter unterscheidet sich noch unser Menthol durch seinen Schmelzpunkt vom natürlichen Menthol um 3°, das ist übrigens nicht verwunderlich, da Beckmann Menthole vom Schmelzp. 24°—41° erhalten hat.

Endlich gab das Menthol beim Abspalten von Wasser links-Menthen mit bedeutend kleinerem Drehungsvermögen als bei Berkenheim[2]), Masson und Reychler[3]); in allen seinen übrigen Eigenschaften ist es mit den Menthenen, die von anderen Forschern erhalten wurden, identisch.

Diosphenol.

Dieses „Stearopten" wurde recht eingehend von Flückiger, Spica, Schimoyama und Bialobrczeski untersucht, nichts desto weniger ist sein Bau und seine Beziehung zu den anderen oben beschriebenen Bestandtheilen bis jetzt nicht aufgeklärt, ungeachtet dessen, dass dieser Bestandtheil des Oels sehr leicht abgetrennt und von Elaeopten gereinigt werden kann.

---

[1]) Ann. Chem. 250, 240.
[2]) Ber. 25, 686. [3]) Das. 29, 1843

Die Abscheidungsverfahren wurden von Flückiger angegeben und in der Folge von Bialobrczeski um ein Bedeutendes verbessert. Das Diosphenol stellt einen aussergewöhnlich gut krystallisirenden Körper vor. Seine Krystallform wurde von A. Cathrein[1]) untersucht. Durch die Untersuchungen von Flückiger, besonders aber von Spica, Schimoyama und Bialobrczeski wurde festgestellt, dass dieser Körper die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ oder $C_{10}H_{16}O_2$ hat, kein Drehungsvermögen besitzt und dass das eine Sauerstoffatom in Form eines Hydroxyls, welches als Phenol funktionirt, das andere in Form einer Aldehydgruppe gebunden ist. Diese Voraussetzung, welche Schimoyama machte, wurde, wie darauf von einem[2]) von uns in der vorhergegangenen Mittheilung hingewiesen worden ist, experimentell von Bialobrczeski durch die Darstellung des Oxims und Hydrazons, welche für carbonylhaltige Verbindungen so charakteristisch sind, bewiesen.

Ausserdem wurden zur Aufklärung des Baues des Diosphenols von den oben angeführten Forschern Versuche mit den Reduktions- und Oxydationsprodukten des Diosphenols gemacht, bestimmte Resultate wurden aber von ihnen, wie wir weiter unten sehen werden, nicht erhalten.

Das von uns erhaltene Diosphenol hat den Schmelzp. 82° und besitzt in alkoholischer Lösung kein Drehungsvermögen.

Die Analyse des Diosphenols gab Werthe, die denen der Analysen von Spica, Schimogama und Bialobrczecki entsprechen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts des Diosphenols nach Raoult im Beckmann'schen Apparat in Benzollösung gab Folgendes.

1. Benzol 24,024 Grm., Subst. 0,0375 Grm., Gefrierpunktserniedrigung 0,066°.
2. Benzol 24,024 Grm., Subst. 0,465 Grm., Gefrierpunktserniedrigung 0,148°.
3. Benzol 24,024 Grm., Subst. 0,0755 Grm., Gefrierpunktserniedrigung 0,0966°.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$:	Gefunden:		
M = 170,0	1.	2.	3.
Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	119	164	162,2
M = 168,0			

[1]) Zeitschr. f. Krystallographie u. Mineralogie (Groth) 6, 194.
[2]) Dies. Journ. [2] 54, 436.

Reduktion des Diosphenols.

Zur Aufklärung des Baues des Diosphenols und seiner Beziehung zu den andern Terpenderivaten war es sehr wichtig, es in die sauerstofffreie Verbindung überzuführen.

Zu diesem Zweck wurde eine vollständige Reduktion ausgeführt durch Jodwasserstoff in Gegenwart von rothem Phosphor. Es wurden 5,0 Grm. Diosphenol mit 10,0 Grm. bei — 20° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 1,0 Grm. rothem Phosphor in eingeschmolzenem Rohre 15 Stunden lang bei 210° erwärmt. Als Reactionsprodukt ergab sich ein Grenzkohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften. Dieser Kohlenwasserstoff stellt eine bewegliche Flüssigkeit mit Naphtageruch vor, er reagirt weder mit Brom, noch mit Kaliumpermanganat, noch mit Schwefelsäure, bei der Destillation über metallischem Natrium bei 762 Mm. siedet er bei 165°—168°.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab Folgendes:

$$d\,\frac{21{,}6^0}{21{,}6^0} = 0{,}7916.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1{,}43539.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 46,03	46,00.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab:

1. $p = 0{,}087$; $t = 19{,}4°$; $B = 755$; $v = 16{,}4$; $h = 16{,}3$.
2. $p = 0{,}052$; $t = 18{,}4°$; $B = 755$; $v = 9{,}57$; $h = 15{,}7$.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:	
$D = 4{,}83$	4,52	4,62.

Der Vergleich unseres Kohlenwasserstoffs mit den Kohlenwasserstoffen, welche von anderen Forschern bei der Reduktion verschiedener Terpenderivate erhalten wurden, zeigt die Aehnlichkeit desselben mit den sogenannten Menthanen oder Hexahydrocymolen. Derartige Kohlenwasserstoffe wurden von Berthelot[1]), Berkenheim[2]), Walther[3]), Tollotschko[4]),

---

[1]) Bull. 1869, I, 102.
[2]) Russ. Journ. d. Chem. 1892, 185.
[3]) Ann. Chim. 32, 288.
[4]) Russ. Journ. d. Chem. 28, 900.

Junger-Klages[1]), Mongolfier[2]), Armstrong[3]), Schukarew[4]), Wallach[5]), Kondakow[6]) und anderen durch Reduktion des Menthols und seiner Derivate, des Chlorwasserstoffpinens, des Terpinens und seiner Haloidanhydride, von Knoevenagel[7]) durch die Reduktion des symmetrischen Menthols, von Wallach[8]) aus dem Fenchylalkohol und Fenchon erhalten.

Einige dieser Hexahydrocymole stellen Derivate des Paracymols, andere des Meta- vielleicht auch sogar des Orthocymols vor, sie werden entweder aus den eigentlichen Derivaten des Para- und Metamenthans oder aus Verbindungen mit der Diagonalbindung erhalten, wobei augenscheinlich dieselbe aufgelöst wird. Da aber bei allen diesen Verbindungen Hexahydrocymole erhalten werden, mit welchen auch unser Kohlenwasserstoff ähnlich ist, so stellt auch er eines der Hexahydrocymole vor, ob Para-, Meta- oder Ortho- ist noch durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. So wurde also bei diesen Reduktionsversuchen gefunden, dass dabei eine Hydrogenisation sowohl der Hydroxyl- als auch der Aldehydgruppe vor sich ging.

Da unser Kohlenwasserstoff durch seine Eigenschaften dem Hexahydroparacymol näher steht, als den beiden anderen Isomeren, so sind wir geneigt, bis zur endgültigen Entscheidung dieser Frage ihn für ein Paramenthan anzusehen.

Reduktion des Diosphenols in Alkohollösung mit metallischem Natrium.

Die weiteren Reduktionsversuche des Diosphenols wurden unter solchen Bedingungen ausgeführt, dass die Aldehydgruppe in die Alkoholgruppe umgewandelt wurde. In dieser Richtung waren schon Versuche von Schimoyama und Bialobrczeski gemacht worden. Der erste von ihnen reducirte das Diosphenol mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aetznatron oder metallischem Natrium in wässeriger Aetherlösung, Bialobrczeski reducirte es mit metallischem

---

[1]) Ber. 29, 317. [2]) Das. 12, 2155. [3]) Das. 12, 1759.
[4]) Russ. Journ. d. Chem. 1890, 296.
[5]) Jahresber. Chem. 1889, 760.
[6]) Ann. Chem. 268, 159. [7]) Das. 297, 173.
[8]) Ann. Chem. 268, 320; 284, 324.

Natrium in wässeriger Aetherlösung; bestimmte Resultate wurden aber von ihnen nicht erhalten. Sie haben thatsächlich bei ihren Untersuchungen in sehr geringer Menge einen Körper vom Schmelzp. 159° erhalten, ihn aber nicht näher untersucht. Die Reduktion des Diosphenols wurde von uns in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium bis zum völligem Verschwinden der Diosphenolreaction mit Eisenchlorid ausgeführt.

Das Reduktionsprodukt wurde nach Wasserzusatz und dem Abdestilliren des Alkohols der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein Theil der Substanz in das Destillat überging, der andere Theil als Oelschicht, die nicht mit Wasserdämpfen überdestillirte, zurückblieb.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Produkt roch stark nach Menthol, während der Rückstand fast geruchlos war.

Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Produkt destillirt bei 12 Mm. zwischen 98°—100° ganz über, bei 763 Mm. destillirt es bei 215°—216°. Die Substanz stellt einen ganz farblosen, dicklichen, wenig beweglichen Körper von Mentholgeruch vor. Beim Abkühlen bis auf — 10° erstarrt er zu einer glasigen Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfliesst. Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln gut auf, sehr wenig aber in Wasser. In Chloroformlösung reagirt er nicht mit Brom, entfärbt nicht Kaliumpermanganat und besitzt kein Drehungsvermögen.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d\,\frac{20°}{20°} = 0{,}9052.$$

Das Brechungsvermögen betrug:

$$n_D = 1{,}464456.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{19}(OH)$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 47,51	47,59.

Aus 100,0 Grm. Diosphenol wurden 27,0 Grm. der Substanz gewonnen. Auf Grund der oben angeführten Eigenschaften folgerten wir, dass wir es mit Menthol zu thun hatten. Zur Prüfung dieser Annahme führten wir dieses Menthol in das

Jodid über, nach dem von Kondakow und Lutschinin[1]) angegeben Verfahren.

Das erhaltene Jodid stellt eine klare Flüssigkeit dar, die sich beim Stehen färbt, der Geruch ist mit dem Geruch des Menthyljodids identisch.

Das Jodid siedet bei 17 Mm. bei 126,5° und hat kein Drehungsvermögen.

Das spec. Gew. betrug:

$$d\,\frac{26{,}2^\circ}{26{,}2^\circ} = 1{,}8470.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1{,}519163.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{19}J$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 59,10	58,94.

Umwandlung des Jodids in das Menthen.

Das Methen wurde aus dem Menthyljodid durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhalten. Aus 15,0 Grm. Jodid wurden 7,0 Grm. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 168°—169° gewonnen.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d\,\frac{19{,}8^\circ}{19{,}8^\circ} = 0{,}8158.$$

Die Brechungsbestimmung gab:

$$n_D = 1{,}45909.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$ ⊧:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 45,64	45,73.

Das Drehungsvermögen war:

$$\alpha_D = -30'. \qquad [\alpha]_D = -37'.$$

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reduktionsprodukt des Diosphenols.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reduktionsprodukt des Diosphenols wurde mit Aether extrahirt, dann zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt und nach dem Abdestilliren

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 257.

des Aethers im Exsiccator über Holzkohle aufbewahrt. Beim Stehen begann die Flüssigkeit zu krystallisiren und nach Verlauf kürzerer oder längerer Zeit krystallisirte fast alles. Als die Krystallisation aufzuhören schien, wurde die ganze Masse auf Thonplatten gebracht und so der krystallinische Theil vom flüssigen getrennt. Zur vollständigen Reinigung der Krystalle von der Flüssigkeit wurden sie mit Petroläther bearbeitet, welcher den flüssigen Antheil viel leichter löst und den krystallinischen fast ungelöst zurücklässt. Die Krystalle wurden darauf aus heissem Petroläther umkrystallisirt und in Form ganz farbloser, seideglänzender, prismatischer Nädelchen erhalten.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 92° und erstarren bei 80°; beim nochmaligen Schmelzen verändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Krystalle sind geruchlos und haben einen kühlenden scharfen Geschmack, sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln, schwer aber im Petroläther, Ligroïn und im Wasser. Der Körper ist optisch inactiv.

Analyse:

0,1643 Grm. Substanz gaben 0,418 Grm. CO_2 und 0,1715 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$:	Gefunden:
C = 69,76	69,89
H = 11,63	11,58.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult in Beckmann's Apparat gab Folgendes:

1. 21,809 Grm. Benzol, 0,0365 Grm. Substanz, Gefrierpunktserniedrigung 0,055°.
2. 26,469 Grm. Benzol, 0,0345 Grm. Substanz, Gefrierpunktserniedrigung 0,044°.
3. 26,469 Grm. Benzol, 0,0405 Grm. Substanz, Gefrierpunktserniedrigung 0,043°.
4. 21,809 Grm. Benzol, 0,0845 Grm. Substanz, Gefrierpunktserniedrigung 0,0800°.

Ber. für $C_{10}H_{18}(OH)_2$:	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
M = 172	152,1	150	177,8	242,73.

Aus 100,0 Grm. Diosphenol wurden 30,0 Grm. der krystallinischen Substanz erhalten.

Nach der oben angeführten Molekularformel musste die Substanz ein Glycol sein und zwei Hydroxyle enthalten. Thatsächlich entwickeln die Krystalle in wasserfreier Aetherlösung mit metallischem Natrium Wasserstoff, sie reagiren mit Phos-

phorpentachlorid und Chlorwasserstoff, mit Carbanil bilden sie ein Urethan. Um die chemische Natur dieser Substanz zu bestimmen, wurde sie in das Bromid durch Erwärmen mit bei — 20° gesättigter Bromwasserstoffsäure in eingeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade umgewandelt. Wir glaubten, dabei ein festes Bromid zu erhalten, bekamen aber ein flüssiges, das schwerer als Wasser war und einen Geruch wie die meisten Bromverbindungen hatte.

Die Brombestimmung in diesem Bromid gab Folgendes:
0,227 Grm. der Substanz gaben 0,2333 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2$:	Gefunden:
Br = 53,69	43,7 %.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:
Br = 36,5.

Die Brombestimmung zeigt, dass ein Dibromid, welches dem krystallinischen Körper mit zwei Hydroxylgruppen entspricht, wahrscheinlich seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht erhalten wird.

Zur Gewinnung der Dijodidverbindung versuchten wir die Substanz mit Jodwasserstoff anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° und 150° zu erhalten, wir bekamen aber eine Jodverbindung, welche nicht dem Glycol selbst, sondern seinem Reduktionsprodukte entsprach und keine constante Siedetemperatur besass. So siedete dieses Jodid bei 11 Mm. bei 112°—135°, d. h. es stellte scheinbar eine gemischte Verbindung dar, welche zum grössten Theil aus Menthyljodid mit einer Beimengung einer Dijodverbindung bestand. Dieses gemischte Jodid wurde nochmals mit Jodwasserstoff bei 185° bearbeitet, weil wir dabei ein Monojodid zu erhalten hofften. Wir erhielten aber dabei einen Kohlenwasserstoff von Petroleumgeruch und mit der Siedetemperatur 165°—168° bei 759 Mm. Dieser Körper reagirt nicht mit Brom, nicht mit Kaliumpermanganat, auch nicht mit Schwefelsäure.

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{21{,}6^\circ}{21{,}6^\circ} = 0{,}7916. \qquad d\,\frac{21{,}6^\circ}{4^\circ} = 0{,}7899.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1{,}435394.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 46,03	46,18.

Hier war also eine vollständige Reduktion der Dioxyverbindung zu Hexahydroparacymol vor sich gegangen, d. h. es wurde derselbe Kohlenwasserstoff wie bei dem Diosphenol selbst erhalten.

Nachdem wir solche Ergebnisse bekommen hatten, hielten wir es für nöthig, die Versuche der Darstellung des Jodids zu wiederholen und zwar so, dass die Reduktion eine möglichst geringe sei und sich nur auf die Reduktion einer Hydroxylgruppe der erhaltenen krystallinischen Substanz beschränke. Dieses zu erreichen, gelang nur beim Erwärmen des Glycols mit Jodwasserstoffsäure von oben angeführter Stärke bei einer Temperatur von 100° im Verlauf von 6 Stunden.

Das so gewonnene Jodid siedete bei 9 Mm. bei 112°—114° und bei 11 Mm. bei 114°—115°. Das Jodid stellt eine farblose Flüssigkeit mit dem Geruch nach Menthyljodid dar und ist optisch inactiv.

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20{,}6^{\circ}}{20{,}6^{\circ}} = 1{,}3590.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1{,}5\,0771.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{19}J$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 59,35	59,35.

Der Vergleich der Eigenschaften des Jodids zeigt eine zweifellose völlige Uebereinstimmung mit dem Menthyljodid verschiedener Herkunft, welches von Bouchardat-Lafont, Berkenheim, Oppenheim, Kondakow-Lutschinin und Anderen untersucht wurde, und dass Menthyljodid nach den Untersuchungen von Kondakow-Lutschinin[1]) ein tertiäres Menthyljodid ist, wie auch seine Umwandlung durch feuchtes Silberoxyd ein tertiäres Menthol ergiebt.

Die Entstehung eines solchen Jodids beim Bearbeiten des von mir beschriebenen krystallinischen Körpers mit Jodwasser-

[1]) Ber. 28, 168; Dies. Journ. [2] 60, 257.

stoff stellt ohne Zweifel eine intermediäre Phase der vollständigen Reduktion zu Hexahydrocymol vor und giebt einen Anhalt bezüglich des Ortes, wo sich eine der Hydroxylgruppen in dem beschriebenen krystallinischen Körper befindet. Da bei der Bildung des Menthyljodids aus dem Glycol ausser der Reduktion noch eine Isomerisation vor sich geht, so wäre eigentlich ein richtiger Schluss auf den Ort, wo sich die Hydroxylgruppe befindet, schwierig zu machen, wenn sich nicht bei der Reduktion des Diosphenols selbst Menthol gebildet hätte, wie wir oben beschrieben haben. Trotz aller Gewissheit dieser Facta war es dennoch nöthig, andere gewichtige Ergebnisse zu gewinnen, welche wir weiter beschreiben.

Das flüssige Reduktionsprodukt des Diosphenols.

Bei der Reduktion des Diosphenols wird ausser der oben beschriebenen krystallinischen Substanz eine flüssige erhalten, welche in den Thonplatten geblieben war. Der aus denselben extrahirte Körper zeigte vor der Destillation keine Neigung zu krystallisiren, sogar auch nicht nach längerem Stehen. Dieser Körper geht bei 13 Mm. bei 141,5°—145° und bei 16 Mm. bei 146°—149° über; er stellt eine ganz farblose kaum bewegliche geruchlose Flüssigkeit von demselben kühlenden scharfen Geschmack dar, wie die oben beschriebenen Krystalle. Die Substanz löst sich leicht in all denselben Lösungsmittel wie die beschriebenen Krystalle.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d\,\frac{21{,}6°}{21{,}6°} = 0{,}9950.$$

Das Brechungsvermögen betrug:

$$n_D = 1{,}47877.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}(OH)_2$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 49,07	49,00.

Nach all dem Angeführten kann man kaum bezweifeln, dass der flüssige Körper ebenso zusammengesetzt ist, wie das krystallinische Glycol.

Wenn die Unfähigkeit zu krystallisiren der Substanz eigen ist, so kann das davon abhängen, dass wir es mit einem

Stereoisomeren des krystallinischen Glycols oder mit einem chemischem Isomeren zu thun haben, was weniger wahrscheinlich ist. Da wir in der flüssigen Substanz Beimengungen für möglich hielten, liessen wir einstweilen diese Substanz ununtersucht. Von der flüssigen Substanz wurden etwa 40% erhalten.

Die Gesammtheit aller oben angeführten Thatsachen, welche sich auf die Reduktion des Diosphenols beziehen, zeigen genügend klar und bestimmt, welche Produkte dabei erhalten werden und wo sich in ihm die Hydroxyl- und Aldehydgruppe befinden, und wie sie sich zu den reducirenden Substanzen verhalten.

Bevor wir aber auf Grund dieser Thatsachen Schlüsse auf den Bau des Diosphenols ziehen, wollen wir noch eine Reihe Ergebnisse anführen, welche genau die Stellung der Hydroxylgruppe im Diosphenol bestimmen. Diese Ergebnisse wurden von uns bei der Untersuchung der Produkte, welche sich beim Bearbeiten des Diosphenols mit Phosphorsäureanhydrid bilden, erhalten.

Von dem Verhalten des Phosphorsäureanhydrids, ebenso anderer Wasser abspaltenden Agentien, wie Schwefelsäure, Zinkchlorid, schwefelsaures Kupfer, zu den hydroxylhaltigen Verbindungen sowohl in der Fett- als auch in der aromatischen Reihe ist bekannt, dass letztere unter Einwirkung derselben Wasser verlieren. So verhalten sich fast alle Alkohole der Fettreihe und einige der hydroaromatischen Reihe, wie das Menthol (Walther), Borneol (P_2O_5), Isoborneol ($ZnCl_2$, H_2SO_4), (Bertram und Walbaum), Isofenchylalkohol (Bertram und Helle) und andere.

Die Phenole verhalten sich aber zu solchen wasserabspaltenden Agentien anders, nämlich sie spalten die Seitenkette ab[1]); so z. B. das Thymol (Engelhardt-Latschinow[2]), Southworth[3]), Städel-Kolbe[4]); so giebt Metakresol und Propylen, das Carvacrol (Kekulé)[5]) giebt Orthokresol und

[1]) Brühl, Ber. 24, 3374, nennt es trockne Oxydation.
[2]) Bull. [3] 13, 259.
[3]) Ann. Chem. 168, 267.
[4]) Ann. Chem. 259, 209; Ber. 18, 3443.
[5]) Ber. 7, 1006.

Propylen. Die hydroaromatischen Verbindungen mit der Diagonalbindung, welche Carbonylgruppen enthalten, wie der Campher, unterliegen unter Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids und Zinkchlorids recht complicirten Umwandlungen, wie es aus den Untersuchungen von Armstrong und Miller[1]), Fittig, Köbrich, Jilke[2]), Rammier[3]), Mongolfier[4]), Reuter[5]) und vieler anderer bekannt ist.[6])

Die hydroaromatischen Verbindungen ohne Diagonalbindung, welche die Carbonylgruppe enthalten und welche ausserdem noch in der Seitenkette und in dem Ringe Doppelbindungen haben, wie das Carvon (Lustig[7]) PHO_3), gruppiren sich in Phenole um.

Ungeachtet dessen, dass diese interessante Reaction wenig studirt ist, tritt besonders in einigen Fällen die Gesetzmässigkeit hervor, dass der Sauerstoff der Hydroxyl- oder Carbonylgruppe nicht seine Lage verändert, sondern nur im äussersten Falle aus der Carbonylgruppe in die Hydroxylgruppe übergeht.

Diese Thatsachen und auch andere, die wir augenblicklich besitzen, über welche wir aber noch nicht zu berichten brauchen, berücksichtigend, führten wir folgende Versuche aus.

Ein Gemenge von 5,0 Grm. Diosphenol und 3,0 Grm. Phosphorsäureanhydrid wurde auf dem Wasserbade erwärmt, es färbte sich braun und schied ein mit rusender Flamme brennendes Gas aus (Propylen). Als die Ausscheidung des Gases aufhörte, wurde das Gemenge mit Wasserdämpfen in einen Kolben destillirt. Das Destillat ging in Form von Oeltropfen über und roch nach Phenolen. Znr Reinigung und Abtrennung der Phenole von anderen möglichen Beimengungen wurde das Destillat mit Aetznatron (20procent.) bearbeitet, wobei die Oeltropfen verschwanden. Die alkalische Lösung wurde darauf mit Aether gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Substanzen wurden mit

---

[1]) Ber. 16, 2259. [2]) Ann. Chem. 145, 129.
[3]) Bull. 12, 383. [4]) Ann. Chim. (5) 14, 87.
[5]) Ber. 16, 694.
[6]) Siehe darüber Ausführliches in der Abhandlung von Kondakow, Journ. d. russ. chem. u. phys. Ges. 1889, 760.
[7]) Ber. 19, 12.

Aether extrahirt. Die Substanz war flüssig und hatte den scharfen Geruch nach Kresolen; von Eisenchlorid wurde sie blauviolett gefärbt. Beim Bearbeiten des vorausgesetzten m-Kresols nach Werner[1]) (Klages[2]) benutzte dieselbe Methode) mit Brom wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle von gelblicher Farbe mit dem Schmelzp. 81°—82°, d. h. Tribrommetakresol erhalten.

Auf solche Weise wurde zweifellos dargethan, dass das Hydroxyl im Diosphenol sich zum Methyl in der Metastellung befindet, was auch mit den oben angeführten Thatsachen übereinstimmt. Da wir dieses interessante Verhalten der wasserabspaltenden Agentien wie Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, Zinkchlorid und anderer zu den verschiedenen aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, welche Sauerstoff enthalten, berührten, so theilen wir mit, dass dieses Verhalten gegenwärtig in unserem Laboratorium systematisch studirt wird; wir glauben, dass diese Reaction ein grosses theoretisches Interesse hat. Sie schliesst sich unserer Meinung nach sehr nahe der Reihe von Reactionen an, welche bei den Synthesen unter Einwirkung der Haloidsalze des Aluminiums und anderer ähnlicher beobachtet werden.

Bei der allbekannten Synthese von Friedel und Crafts geht unter Einwirkung der Haloidsalze des Aluminiums bekanntlich eine Wanderung der Atomgruppen aus einem Molekül in das andere vor sich. Die sich umlagernden Gruppen scheiden sich aus dem einem Molekül in Form von Haloidanhydriden der Fett- oder aromatischen Reihe aus und lagern sich an die anderer Moleküle an. Die Beziehung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Seitenketten enthalten, zur Schwefelsäure sind, wie Jakobsen zeigte, ganz analog dem Verhalten zu den Haloidsalzen des Aluminiums, d. h. man beobachtet ganz dieselben Umlagerungen wie die oben beschriebene, nur werden hier die sich abspaltenden Gruppen in Form von Alkylschwefelsäure abgeschieden.

Solche Umlagerung findet auch in der Fettreihe durch Einwirkung von Zinkchlorid statt, worauf seiner Zeit Kondakow[3]) aufmerksam gemacht hat.

[1]) Bull. 46, 376. [2]) Ber. 29, 2568.
[3]) Russ. Journ. Chem. 1889, 640.

In allen diesen und ähnlichen Fällen wird die Abspaltung und Ausscheidung von Aethylenkohlenwasserstoffen nicht beobachtet, man beobachtet nur eine Umlagerung mit Bereicherung der Seitenketten eines Moleküls und unter gleichzeitiger Verringerung der anderen.

Etwas Aehnliches geht auch augenscheinlich bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids vor sich mit dem Unterschiede, dass die sich abspaltenden Seitenketten in Form von Aethylenkohlenwasserstoff abscheiden, aber nicht in Form der Ester der Phosphorsäure.

Dieser Unterschied wird wahrscheinlich durch die Unfähigkeit oder geringere Beständigkeit der Ester der Phosphorsäure, die sich bilden müssten, bedingt, bei der Umlagerung aber unter Einwirkung der Haloidsalze des Aluminiums oder Zinkchlorids bilden sich beständige Ester der Haloidwasserstoffsäuren und durch Schwefelsäure Alkyl-Schwefelsäuren.

Solche Grundannahmen dienen uns zur Richtschnur bei unseren Untersuchungen des Verhaltens der wasserabspaltenden Agentien wie Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid, Schwefelsäure zu den aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, welche Sauerstoff als Hydroxyle oder Carbonyl enthalten; wir werden versuchen, die intermediären Phasen solcher Umlagerungen aufzufinden.

Auf Grund der Untersuchung des Verhaltens des Diosphenols bei der Reduktion und zum Phosphorsäureanhydrid kommen wir zu folgenden Schlüssen. Das Diosphenol ist seinem Verhalten zur Jodwasserstoffsäure nach ein Derivat des Hexahydrocymols, in welchem sich die Hydroxyl- und Aldehydgruppe befinden.

Das in ihm enthaltene Hydroxyl hat in Beziehung anf die Methylgruppe die Metastellung und in Beziehung zu der Isopropylgruppe die Orthostellung, was durch die Bildung des Metakresols beim Bearbeiten des Diosphenols mit Phosphorsäureanhydrid und durch die Bildung von Menthol bei der Reduktion desselben mit metallischem Natrium in Alkohollösung, ebenso auch durch die Bildung von Menthyljodid beim Bearbeiten des Diosphenols mit Jodwasserstoffsäure bewiesen wird.

Dabei befindet sich im gebildeten Menthol aus dem Diosphenol das Hydroxyl in Metastellung, weil Metakresol gebildet wird, das Jodid aber aus dem Diosphenol ist ein Derivat des Paramenthols, da hierbei eine Isomerisation vor sich geht (Kondakow und Lutschinin).

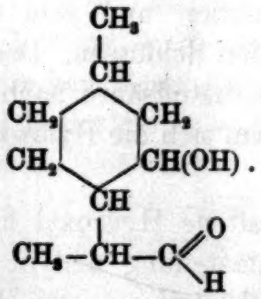
Weiter zeigen die Reduktionsversuche beim Diosphenol, dass dabei die Aldehydgruppe entweder theilweise (durch Natrium in Alkohol) oder ganz (HJ) zur Methylgruppe reducirt wird.

Für das Erstere bleibt noch die Frage offen, durch welche Zwischenstufen die Aldehydgruppe des Diosphenols zur Methylgruppe bei der Behandlung mit metallischem Natrium in der Alkohollösung reducirt wird.

Es ist möglich, dass hier das Diosphenol zuerst ein Glycol bildet, darauf unter Bildung der Aethylenbindung Wasser abspaltet, diese wird wie eine Doppelbildung zu Dihydrocarveol und weiter zu Menthol reducirt.

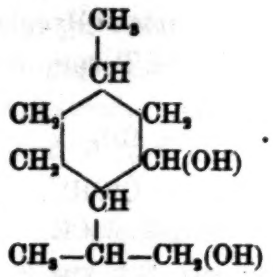
Ueber die Lagerung der Aldehydgruppe des Diosphenols im Paramenthan ist nur die eine Vorstellung möglich, dass jene sich in der Isopropylgruppe befindet.

Auf diese Weise kann man den Bau des Diosphenols als festgestellt betrachten und durch folgende Structurformel ausdrücken:



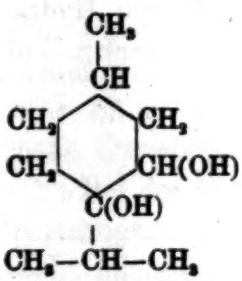
Wenn seine Molekularformel zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, so wird sie entweder die Aethylenbindung Δ_3 oder die Diagonalbindung haben.

Sein Reduktionsprodukt, das Glycol, wird folgenden Bau haben:

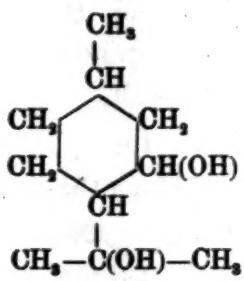


Die Constitution dieses Glycols wird ausser durch die oben angeführten experimentellen Daten noch durch seine physikalischen Eigenschaften, welche denen der folgenden Glycole sehr ähnlich sind, unterstützt und welche ihrem Baue nach unserem Glycole nahestehen.

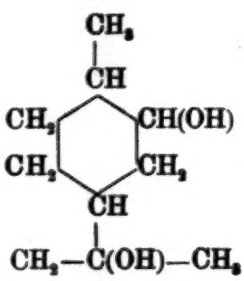
I.



II.



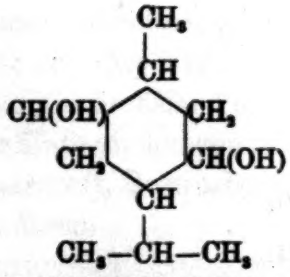
III.



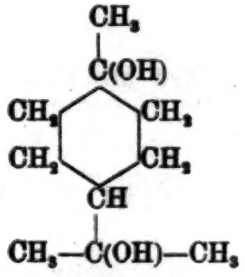
I. Menthenglycol von Tollotschko, Siedep. 129,5°—131,5° bei 13,5 Mm. Schmelzp. 76,5°—77°. Journal der russ. phys. u. chem. Gesell. 32, 39.

II. Barbier, Siedep. 144°—145° bei 10 Mm. Schmelzp. 81°—81,5°. Compt. rend. 122, 795.

III. Baeyer, aus dem Dihydrocarveol, Schmelzp. 110,5° bis 112°. Ber. 28, 1590.



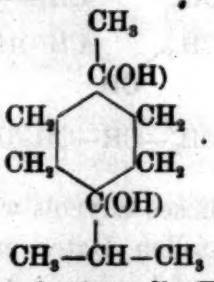
Baeyer's[1])-Methylisopropylchinit, die Eigenschaften unbekannt.



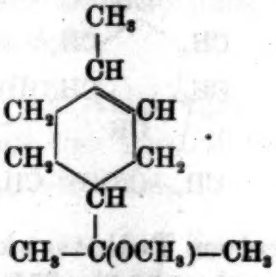
Terpin mit dem Schmelzp. 102°—106°.

[1]) Ber. 26, 232.

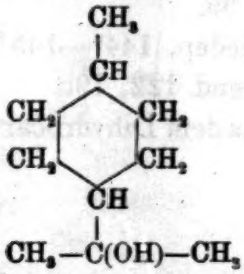
Bezüglich der beiden letzten Glycole muss man annehmen, dass sie sich zu einem dritten Terpin der alten Terpinstructurformel isomerisiren werden.



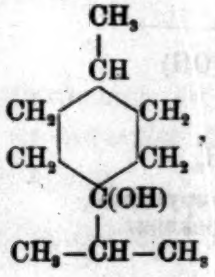
Eine solche Annahme besitzt alle Wahrscheinlichkeit nach den von Kondakow und von Kondakow-Lutschinin festgestellten Isomerisationen in der Mentholreihe und nach den von ihnen ausgesprochenen Verallgemeinerungen. Dann auch auf Grund der Untersuchung von Baeyer[1]) über die Hydratation des Methylesters des Terpineols mit dem Schmelzp. 350,



welches anstatt des erwarteten Menthols



das tertiäre Menthol gab



[1]) Ber. 26, 2558.

endlich auch auf Grund der Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon durch das Chlor- und Bromwasserstoffdihydrocarvon. Zum Beweis dieser Annahmen werden bei uns Isomerisationsversuche des Terpins und Methylisopropylchinits in das tertiäre Terpin unternommen.

Ausser den oben beschriebenen Ergebnissen über den Bau des Diosphenols stehen nur die Ergebnisse über die Oxydation derselben, mit verschiedenen Oxydationsmitteln unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, zur Verfügung.

Zur Controlle der Untersuchung von Shimoyama[1]) und Bialobrzeski über die Oxydation des Diosphenols mit alkoholischer Kalilauge wurde dieselbe wiederholt und constatirt, dass dabei sowohl eine Oxydation, als auch eine Reduktion des Diosphenols zum Menthol vorsichgeht. Weiter wurde von uns das Diosphenol mit feuchtem Silberoxyd in Gegenwart von Ammoniak und ohne dieses oxydirt. Dabei wurde von uns eine Säure erhalten, die nicht krystallisirte und den Geruch nach Oxysäuren hatte.

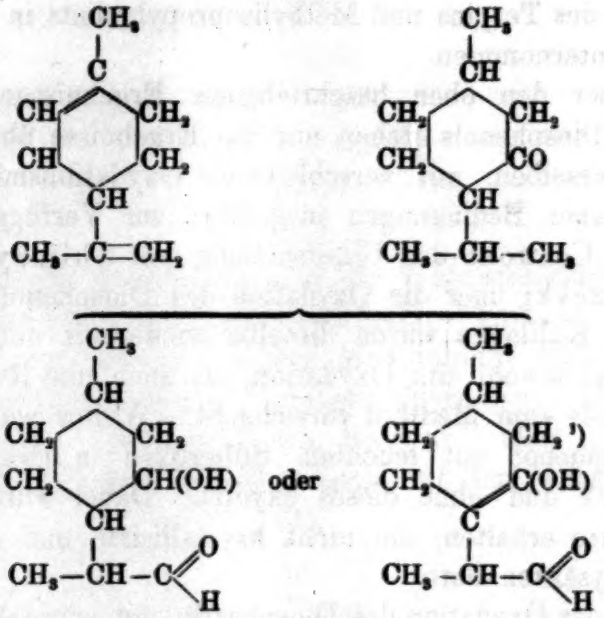
Bei der Oxydation des Diosphenols mit schwachen Kaliumpermanganatlösungen wurden ausser flüchtigen Säuren noch zwei nicht flüchtige erhalten, eine war flüssig, syrupartig, die andere krystallinisch vom Schmelzp. 104°.

Bei der Oxydation des Diosphenols mit Chromsäure oder dem Beckmann'schen Gemisch wurden ausser flüchtigen Säuren zwei nicht flüchtige erhalten, eine feste mit dem Schmelzpunkt 45°, die andere flüssig. Obgleich die Oxydationsprodukte des Diosphenols, gewonnen durch verschiedene Oxydationsmittel, von uns bis jetzt noch nicht untersucht sind, so glauben wir nicht fehlzugreifen, wenn wir sagen, dass wir bei den Untersuchungen derselben ähnliche Resultate erhalten werden, wie die bei der Oxydation von Menthol, Menthon, Menthen und auch theilweise beim Pulegon, d. h. fast dieselben Ergebnisse wie bei den Untersuchungen von Oppenheim[2]), Morga[3]), Arto[4]), Beckmann[5]), Semmler[6]), Manasse-Rupe[7]), Tollotschko[8]) und anderen.

---

[1]) Arch. Pharm. 1888, S. 403. [2]) Compt. rend. 1863, S. 363.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1881, S. 77. [4]) Ann. Chim. (6) 7, 440,
[5]) Ann. Chem. 289, 367. [6]) Ber. 25, 3515; 26, 774.
[7]) Ber. 27, 1818. [8]) Journ. russ. chem. Ges. 29, 39.

Nach der Gesammtheit des oben Ausgeführten halten wir für bewiesen, dass das Buccoblätteröl aus folgenden drei Körpern besteht.



Ein Blick auf diese Structurformeln zeigt ihren einfachen Zusammenhang.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Die Einzelheiten dieser Arbeit finden sich in der Dissertation von N. Bachtschiew: „Ueber die Bestandtheile des ätherischen Buccoblätteröls“[2]), Jurjew 1900.

Jurjew, 25. Aug. 1900.

---

[1]) Wenn keine Diagonalbindung vorhanden ist.

[2]) Der Druck dieser Mittheilung verspätete sich aus dem Grunde, weil sie zur Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Aachen geschickt worden war.

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

Ueber Gallaminsäurederivate;[1])

von

R. Gnehm und Aug. W. E. Gansser.

Gallamid und einige seiner Abkömmlinge bilden die Ausgangsmaterialien für die Darstellung mehrerer Oxazinfarbstoffe. Verschiedene der alphylsubstituirten Gallaminsäuren sind bereits eingehend beschrieben, andere nicht oder nur wenig bekannt.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, einzelne der bestehenden Lücken auszufüllen und namentlich zu untersuchen, ob, ähnlich den Monaminen, auch aromatische Diamine und Oxyamidoverbindungen auf Gallamid und Tannin zu reagiren vermögen.

Hierbei zeigte sich, dass die Gallussäurederivate der Amidophenoläther leicht darzustellen sind und in ihrem Verhalten den bekannten Substitutionsprodukten sehr nahe stehen.

Wir lassen eine Beschreibung unserer Versuche nebst den dabei gewonnenen Resultaten nachstehend folgen.

I. Einwirkung von Gallussäurederivaten auf Amidophenoläther.

Gallamido-p-phenoläthyläther,

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\ CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{cases}.$$

Beim Erhitzen von Amidophenoläthern mit Gallussäureamid tritt eine Reaction ein, die im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:

$$C_6H_2(OH)_3.CONH_2 + C_6H_4NH_2.OR = C_6H_2(OH)_3.CO.NHC_6H_4.OR + NH_3.$$

---

[1]) Ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand enthält die Inaug.-Dissert. von Aug. W. E. Gansser, Zürich 1900.

Befriedigende Resultate werden nach folgender Vorschrift erhalten.

In einem Rundkolben mit langem Hals wird ein Molekül p-Phenetidin auf 180°—190° erhitzt und in dasselbe allmählich ein Molekül wasserfreies, pulverisirtes Gallamid eingetragen. Letzteres löst sich unter Ammoniakentwicklung auf. Nach 3—4 Stunden lässt man erkalten und befreit die dunkelbraune, harte Schmelze möglichst rasch durch Dampfdestillation von geringen Mengen freien p-Phenetidins. Die Reactionsmasse erweicht im heissen Wasser und bildet ein dunkelgefärbtes Oel. Durch Auskochen mit Wasser erhält man die neue Verbindung in Form von Nädelchen, die bei 219° schmelzen. Ausbeute ca. 64 % der Theorie. Der Körper ist in Wasser schwer, leichter in Weingeist, sehr leicht in Methylalkohol löslich, unlöslich dagegen in Aether, Benzol und Ligroïn. Versetzt man die möglichst concentrirte methylalkoholische Lösung des Aethers mit warmem Wasser, so fällt derselbe sofort in Nadeln oder Blättchen aus, die an der Luft Krystallwasser verlieren. Von Alkalien wird der Aether unter Zersetzung gelöst. Gegen Säuren ist er ziemlich beständig und lässt sich z. B. aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine graublaue Färbung, die sofort schmutzig gelbgrün wird. Bei längerem Stehen scheiden sich Flocken ab.

Analyse.

Angewandt: Aus Wasser umkrystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 219°.

1. 0,1436 Grm. rasch an der Luft getrocknete Substanz gaben bei 120°—130° 0,0118 Grm. H_2O ab.

2. 0,2235 Grm. längere Zeit an der Luft getrocknete Substanz gaben bei 120°—130° blos 0,0006 Grm. H_2O ab.

	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2CONH.C_6H_4.OC_2H_5 + 1^1/_2 H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	8,54	8,21	8,26 %

1. 0,1426 Grm. wasserfreie Substanz gaben bei 18,5° und 720 Mm. 6,8 Ccm. N.

2. 0,1544 Grm. gaben bei 18,5° und 720,6 Mm. 7 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2.CONH.C_6H_4OC_2H_5$:	Gefunden: 1.	2.
N	4,84	5,19	4,95 %

Durch fortgesetztes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird aus dem Gallamidophenoläthyläther Phenetidin abgespalten.

Wird fein pulverisirtes Gallamidophenetol mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad erwärmt, so löst es sich, im Gegensatz zu Gallamid, das bei dieser Behandlung ungelöst bleibt. Die Lösung verwandelt sich beim Erkalten in einen Brei aus bräunlichen Nadeln, die in kaltem Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich sind. Die reinen Krystalle schmelzen bei 147° und werden beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Anilin in Gallamidophenetol zurückverwandelt. Durch Erhitzen auf 110°—120° gelingt es, das Anilin vollständig zu vertreiben.

Analyse.

1. 0,5011 Grm. lufttrockne Substanz verloren im Trockenschrank bei 110° 0,1937 Grm. Anilin.
2. 0,2064 Grm. verloren bei 110° 0,0792 Grm. Anilin.

	Ber. für $C_6H_2(OH)_2CO.NHC_6H_4.$ OC_2H_5, $2C_6H_5NH_2$:	Gefunden: 1.	2.
Anilin	38,64	38,65	38,37 %

Gallamidophenetol entsteht auch beim Erhitzen von Gallanilid oder von Tannin mit p-Phenetidin.

Man erhitzt z. B. 50 Grm. wasserfreies Tannin mit 42 Grm. p-Phenetidin im Oelbad. Bei 80° ist das Tannin gelöst und bei 140° beginnt Aufschäumen unter Wasserbildung. Durch Steigern der Temperatur bis auf 180° wird die Reaction nach 4 Stunden beendigt. Die dünnflüssige Schmelze erstarrt allmählich zu einem dunklen Brei. Nach der Wasserdampfdestillation scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Erkalten das Gallamidophenetol in reinem Zustande ab.

Gallamido-p-Phenolmethyläther wird, genau wie der Aethyläther, aus Gallaminsäure und p-Anisidin gewonnen. Er stellt farblose Nädelchen dar, die in reinem Zustande bei 214° schmelzen und in Methylalkohol sehr leicht löslich sind. Entsteht auch, wenn salzsaures Para-Anisidin mit Gallamid im Oelbad auf 190° erhitzt wird.

Gallamido-o-Phenolmethyläther bildet sich, analog den vorstehenden Verbindungen, aus Gallaminsäure oder Tannin und o-Anisidin oder dem Chlorhydrat desselben und kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 20procent. Alkohol

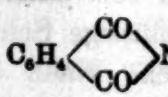
unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 238°—239° erhalten werden.

Einwirkung von 2,1-Amidonaphtoläther auf Gallaminsäure.

Weder beim Erhitzen von Gallaminsäure mit Amidonaphtoläther auf Temperaturen bis 200°, noch beim Behandeln desselben mit Tannin bei 150°—160°, war die Bildung eines, dem Gallamidophenoläther entsprechenden Naphtalinderivates zu beobachten.

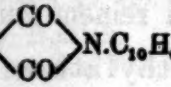
Dieses abweichende Verhalten ist um so auffallender, als Amidonaphtoläther mit Phtalsäureanhydrid ähnlich reagirt, wie dies Castellanata[1]) für Amidophenoläther nachgewiesen hat.

Erhitzt man 7,5 Grm. Phtalsäureanhydrid mit 9,5 Grm. 2,1-Amidonaphtoläther (vom Schmelzp. 50°) im Oelbad einen halben Tag lang auf 200°, so tritt Aufschäumen ein. Nach beendigter Gasentwicklung wird erkalten gelassen und die spröde, braune Schmelze behufs Entfernung des überschüssigen Amidonaphtoläthers mit siedendem Aether behandelt. Dem Rückstand kann durch Kochen mit Eisessig oder 50procent. Essigsäure ein in farblosen, glänzenden Nädelchen krystallisirender Körper entzogen werden, der bei 189° schmilzt, sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff löst und folgende Formel besitzt:



$C_6H_4(CO)_2N.C_{10}H_6.OC_2H_5.$

0,2048 Grm. gaben bei 14° und 713 Mm. 8,4 Ccm. N.

Ber. für 		Gefunden:
N	4,41	4,52 %.

II. Einwirkung von Gallussäurederivaten auf aromatische Amine und Amidophenole.

Einwirkung der Naphtylamine auf Gallaminsäure.

In der Patentschrift Nr. 53315 wird ein Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Tannin und den

[1]) Castellaneta: Azione dell' Anidride Ftalica sopra p-Amidofenolo ed eteri corrispondenti. Gazz. chim. 16 c 251; Ber. 19, R, 696.

beiden Naphtylaminen beschrieben. Wir versuchten, die Gallonaphtylamide auch aus Gallaminsäure zu gewinnen. Wie zu erwarten, reagiren α- und β-Naphtylamin auf den letzteren Körper wie Anilin.

10 Grm. wasserfreies Gallamid werden in 30 Grm. geschmolzenes α-Naphtylamin eingetragen und im Oelbad langsam auf 180°—210° erhitzt. Nach ca. 5 Stunden hat die Ammoniakentwicklung aufgehört. Durch Eingiessen der noch flüssigen Schmelze in Benzol kann die Hauptmenge des unangegriffenen α-Naphtylamins gelöst werden; der Rest wird durch wiederholtes Auskochen mit Benzol oder Toluol entfernt und der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen. Aus der mit Wasser bis zur auftretenden Trübung versetzten Lösung krystallisiren schöne, weisse Nädelchen, die bei 136° schmelzen und mit dem in der citirten Patentschrift beschriebenen α-Gallonaphtylamid identisch sind.

Aus β-Naphtylamin wird in analoger Weise β-Gallonaphtylamid erhalten.

Einwirkung von Anilin auf Tannin.

Schiff[1]) wies zuerst darauf hin, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Tannin ein krystallisirter Körper entsteht, ohne jedoch nähere Angaben über dessen Zusammensetzung zu machen.

Durch seine Anwendung in der Farbstofffabrikation[2]) und als therapeutisches Mittel[3]) gewann der Körper erhöhtes Interesse.

Die Darstellung geschieht nach Cazeneuve[4]) durch Erhitzen von Tannin mit Anilin auf 180°, oder nach Schiff[5]) durch Anwendung von Anilinsulfit.

Unsere Versuche, von der Gallaminsäure aus zum Anilid zu gelangen, ergaben zunächst negative Resultate. Erst bei energischer, andauernder Einwirkung und in Gegenwart von Anilinsulfit gelang die Umwandlung.

---

[1]) Ber. 15 (1882), S. 2591.

[2]) Ges. für chem. Industrie in Basel, D.R.P. 50998 v. 23. Juli 1889.

[3]) Cazeneuve u. Rollet, Lyon médical 1893.

[4]) Bull. [3] 9, 347.

[5]) Ann. Chem. 272, 234.

Wasserfreies Gallamid wird mit der doppelten Menge Anilin im Schwefligsäure-Strom während längerer Zeit auf 184° erhitzt. Aus dem Reactionsprodukt kann nach dem Entfernen des überschüssigen Anilins das gebildete Gallanilid durch schwefligsäurehaltiges Wasser in reinem Zustande isolirt werden.

Einwirkung von Monomethylanilin auf Gallaminsäure und Tannin.

Mit sekundären Aminen ist es uns nicht gelungen, Substitutionsprodukte herzustellen. Trotz längerem Erhitzen von Monomethylanilin mit Gallaminsäure war aus der Schmelze stets nur unverändertes Ausgangsmaterial abzuscheiden. Die Anwendung von Tannin gab kein günstigeres Resultat und ebensowenig war Monomethyl-o-toluidin mit Gallamid in Reaction zu bringen.

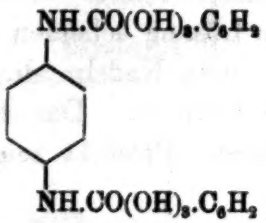
Einwirkung von Gallaminsäure auf Diamine.

p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p- und m-Amidophenol, Dimethyl-p-phenylendiamin wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Gallaminsäure im CO_2-Strom bei Temperaturen bis 210° behandelt. Es entstehen violettbraune Schmelzen und der auftretende Ammoniakgeruch verräth den Eintritt einer Reaction, die sich aber wohl hauptsächlich auf das Diamin erstreckt. Es war wenigstens nicht möglich, neue, dem Gallanilid analoge Körper zu erhalten.

Auch die Anwendung von salzsaurem Meta-Phenylendiamin führte zu keinen günstigeren Resultaten; besser war der Verlauf beim Para-Derivat.

2 Mol. Gallamid werden mit 1 Mol. salzsaurem p-Phenylendiamin auf 220° erhitzt; bei 160° beginnt die Masse zu erweichen, und es bildet sich Chlorammonium. Wenn kein NH_4Cl mehr auftritt, so laugt man die Schmelze aus, pulverisirt den Rückstand und extrahirt mit Alkohol. Aus der Lösung scheiden sich mikroskopische, silberglänzende Kryställchen ab, die sich selbst oberhalb 250° noch nicht verändern.

Entsprechend dem N-Gehalt kommt dem Körper folgende Formel zu:



0,1070 Grm. gaben bei 23° und 732 Mm. 7 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{NH.CO(OH)_2.C_6H_2}_{NH.CO(OH)_2.C_6H_2}$:	Gefunden:
N	6,79	7,09 %.

Aus salzsaurem Benzidin erhält man ein ähnliches, silbergraues, krystallinisches Produkt, das nicht näher untersucht wurde.[1])

III. Derivate der Gallaminsäure.

Die Bromirung der Gallaminsäure und ihrer hier in Betracht kommenden Derivate geht sehr leicht vor sich. Beim Gallamid gelingt es, ein und zwei, beim Gallamidophenoläther drei Atome Brom in das Molekül einzuführen. Die beiden Brom-Gallamide sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren aus den concentrirten Lösungen in langen, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln. In ihren Eigenschaften stehen sie den Stammsubstanzen sehr nahe; gegen Säuren sind sie beständig, durch Alkalien werden sie zerstört.

Monobromgallamid. Die Gewinnung dieses Körpers erfolgt am besten nach der für das Gallanilid angegebenen Bromirungsart.[2])

17 Grm. wasserfreies, fein zerriebenes Gallamid werden allmählich mit 32 Grm. Brom versetzt, dem 90 Grm. Chloroform als Verdünnungsmittel beigemischt sind. Zur Beendigung der Reaction und Verdunstung des Chloroforms lässt man über Nacht stehen. Das Reactionsprodukt stellt jetzt ein gelbbraunes, amorphes Pulver dar, das in lauem Wasser vollständig löslich

[1]) Einer freundlichen Privatmittheilung zu Folge, erhielt Herr Dr. A. Steiner in Basel, anlässlich einer früheren Arbeit, durch Condensation von Gallamid mit Diaminen in Gegenwart von Säure bei 200°—230° krystallisirte Körper.

[2]) Cazeneuve, Bull. 9, [3] 322.

ist. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich lange, haarfeine, bei 194°—195° schmelzende Nadeln ab, die beim Verweilen im Exsiccator Wasser verlieren. Das bei 125° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Produkt zeigt den Schmelzpunkt 204°—205°.

1. 0,3022 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 120° 0,0436 Grm. H_2O.
2. 0,5011 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 120° 0,0767 Grm. H_2O.
3. 0,8080 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 120° 0,1244 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6HBr(OH)_3.CONH_2 + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	15,35	14,42	15,30	15,39 %

1. 0,2092 Grm. exsiccatortrockne Substanz (1 Tag im Exsiccator) gaben bei 120° 0,0204 Grm. H_2O.

2. 0,4746 Grm. exsiccatortrockne Substanz (mehrere Tage im Exsiccator) gaben bei 120° 0,0244 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6HBr(OH)_3CO.NH_2 + 1^1/_2 H_2O$:	$C_6HBr(OH)_3CO.NH_2 + H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	9,81	6,76 %	9,76	5,14 %

0,1550 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,1107 Grm. AgBr.

	Ber. für $C_6HBr(OH)_3CONH_2$:	Gefunden:
Br	32,25	31,74 %

Dibromgallamid. Wird Monobromgallamid mit einem Ueberschuss von Brom behandelt, so geht es in Dibromgallamid über.

11 Grm. wasserfreies Monobromgallamid werden im Porzellanmörser mit einer Lösung von 7,1 Grm. Brom in 21 Grm. Chloroform zerrieben. Nach dem Verdunsten des Chloroforms können durch Extraction mit heissem Wasser und Erkaltenlassen der Lösung Nadeln erhalten werden, die in wasserhaltigem Zustande bei 241°—243°, wasserfrei bei 245° schmelzen und in kaltem Wasser schwerer löslich sind als das Ausgangsmaterial. Dibromgallamid ist — zum Unterschied von Gallamid — in kaltem Methylalkohol leicht löslich, schwer dagegen in Aether.

1. 0,3244 Grm. lufttrockne Subst. verlieren bei 120° 0,051 Grm. H_2O.
2. 0,2047 Grm. wasserfreie Substanz liefern 0,2334 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_6Br_2(OH)_3CO.NH_2 + 3^1/_2 H_2O$:	$C_6Br_2(OH)_3CO.NH_2$:
H_2O	16,15	—
Br	—	48,92 %.

Gefunden:	1.	2.
H_2O	15,73	—
Br	—	48,36 %.

Die Bromgallamide geben mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die sich beim Stehen nicht verändert. Mit Alkali tritt Blaufärbung auf, die beim Erwärmen in Roth übergeht. Anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren verändert die Körper nicht; durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure tritt vollständige Zersetzung ein.

Tribromgallamido-p-phenetol, $C_6Br_2(OH)_3CO.NHC_6H_3Br.OC_2H_5$.

Werden 3 Grm. Gallamidophenetol mit einer Lösung von 5 Grm. Brom in 20 Grm. Chloroform ähnlich behandelt wie das Gallamid, so erhält man 5,4 Grm., also annähernd die theoretische Ausbeute an Tribromderivat, das durch Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser in Krystallen gewonnen wird, die bei 209°—210° (luftdrocken), bezw. bei 218°—219° (wasserfrei) schmelzen.

Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht in der Lösung eine schmutzig gelbgrüne Färbung und bald eine flockige Ausscheidung. Gegen Säuren ist Tribromgallamidophenetol sehr beständig, Alkalien dagegen zersetzen es leicht. So greift z. B. Kalilauge schon in der Kälte an; beim Erwärmen werden Brom und Amidophenetol abgespalten.

1. 0,3256 Grm. auf dem Thonteller getrocknete Substanz gaben bei 110°—120° 0,0224 Grm. H_2O.

2. 0,1709 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1766 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_6Br_2(OH)_3CO.NHC_6H_3BrOC_2H_5 + 2H_2O$:	
H_2O	6,72 %
Br	—

Berechnet für $C_6Br_2(OH)_3CO.NH.C_6H_3Br.OC_2H_5$:	
H_2O	—
Br	45,51 %.

Gefunden:	1.	2.
H_2O	6,87	—
Br	—	45,87 %.

Acetylirung von Gallaminsäurederivaten.

Der Wasserstoff der drei Hydroxylgruppen des Gallussäuremoleküls lässt sich leicht durch Acetylgruppen ersetzen. Am besten kocht man mit Essigsäureanhydrid etwas länger, als zur Lösung des Körpers erforderlich ist. Dann lässt man abkühlen und giesst langsam unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser. Nach kurzer Zeit erstarren die gebildeten Acetylderivate, oft deutlich krystallisirt. Durch Waschen mit Wasser erhält man nach dem Trocknen auf dem Thonteller meistens weisse, ganz harzfreie Produkte. Bei der Bearbeitung nicht ganz reiner Ausgangsmaterialien erweist sich ein Zusatz von Thierkohle zum Essigsäureanhydrid als vortheilhaft.

Die von uns dargestellten Produkte sind Tri- und Tetraacetylverbindungen, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden.[1])

Triacetylgallamido-p-phenetol. 3,9 Grm. reines Gallamido-p-phenetol werden mit 39 Grm. Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Das in Wasser gegossene Reactionsprodukt gibt ein Präcipitat, das durch Behandeln mit Alkohol oder Toluol in Form von Nädelchen erhalten werden kann, die bei 133°—134° schmelzen und sich mit Eisenchlorid nicht färben.

Die Bestimmungen der Acetylgruppen geschahen nach P. Sisley.[2]) Die destillirte Essigsäure wird in 250 Ccm. $^1/_5$-n-Natronlauge (Coeff. 1,004), entsprechend 0,007968 Grm. NaOH pro 1 Ccm., aufgefangen und nach der Destillation die Flüssigkeit auf 500 Ccm. gebracht.

20 Ccm. des Destillates verbrauchten 6,7 Ccm. $^1/_5$-n-Salzsäure = 0,05359 Grm. NaOH.

500 Ccm. = 25 × (0,07968 — 0,05359) = 0,65225 Grm. NaOH, entsprechend = 0,97837 Grm. Essigsäure.

Ber. für $C_6H_2\begin{cases}(O.C_2H_3O)_3\\ CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{cases}$:		Gefunden:
Essigsäure	43,37	43,71 %.

[1]) Nach Sisley (Bull. [3] 11, 563) färben sich nur solche Gallussäurederivate mit Eisenchlorid, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen enthalten.

[2]) Bull. [3] 11, 562.

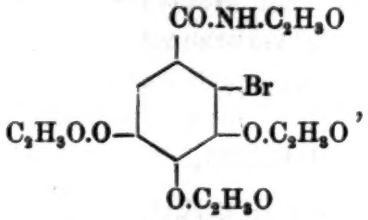
Acetylbestimmung durch Gewichtszunahme.[1])

1. 0,2184 Grm. wasserfreies Gallamidophenetol gaben beim Eindampfen der Essigsäureanhydridlösung und Erhitzen im Trockenschrank auf 100° bis zu annähernd[2]) constantem Gewicht 0,3135 Grm. Acetylprodukt, entsprechend einer Gewichtszunahme von 0,0951 Grm.

2. 0,2542 Grm. gaben 0,3632 Grm. Acetylderivat.
Gewichtszunahme 0,1090 Grm.

	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5\\(O.C_2H_3O)_3\end{cases}$:	Gefunden: 1.	2.
Gewichtszunahme:	43,59	43,54	42,87 %. [3])

Tetraacetylmonobromgallaminsäure,



entsteht leicht beim Behandeln von Monobromgallamid mit Essigsäureanhydrid. Es ist schwer löslich in absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen, glänzenden Blättchen, die (nicht scharf) bei 240° schmelzen und mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Beim andauernden Kochen mit Wasser tritt vollständige Verseifung ein.

1. Eine Acetylbestimmung nach Sisley ergab 57,08 % Essigsäure.

2. Acetylbestimmung durch Gewichtszunahme: 0,6836 Grm. wasserfreies Monobromgallamid ergaben 1,0765 Grm. Acetylderivat, entsprechend einer Gewichtszunahme von 0,3929 Grm.

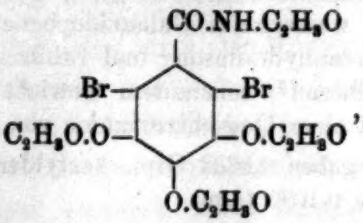
Berechnet für $C_6HBr\begin{cases}(O.C_2H_3O)_3\\CONH.C_2H_3O\end{cases}$		Gefunden:	
nach Sisley:	Gewichtszunahme:	1.	2.
Essigsäure 57,69 %	57,74 %	57,08	57,47 %. [2])

[1]) Ann. Chem. 252, 92, Fussnote.

[2]) Scharfe Bestimmungen liessen sich nicht ausführen.

[3]) In der Dissertation ist irrthümlicherweise die Zahl 43,35 angegeben.

Tetracetyldibromgallaminsäure,



ähnlich dargestellt wie die vorerwähnte Verbindung, krytallisirt aus heissem, absolutem Alkohol in farblosen, bei 233° schmelzenden Kryställchen. Bei anhaltendem Kochen tritt Verseifung ein.

Acetylbestimmung nach Sisley. 20 Ccm. des Destillates verbrauchten zur Neutralisation 5,1 Ccm. $^1/_5$-n-Salzsäure (entsprechend 5,1204 Ccm. NaOH vom Coeff. 1,004) = 0,04079 Grm. NaOH. Zur Neutralisation der Gesammt-Essigsäure wurden demnach verbraucht:

25 × (0,07968—0,04079) = 0,97225 Grm. NaOH
= 1,45837 Grm. Essigsäure.

Ber. für $C_6Br_2\langle^{(O.C_2H_3O)_3}_{CO.NH.C_2H_3O}$:		Gefunden:
Essigsäure	48,48	48,85 %.

Acetylbestimmung durch Gewichtszunahme.

0,0988 Grm. wasserfreies Dibromgallamid gaben 0,1480 Grm. Acetylderivat. Gewichtszunahme = 0,0492 Grm.

Ber. für $C_6Br_2\langle^{(O.C_2H_3O)_3}_{CO.NH.C_2H_3O}$:		Gefunden:
Gewichtszunahme	51,37	49,79 %.

Einwirkung von Formaldehyd auf Gallamid und einige seiner Derivate.

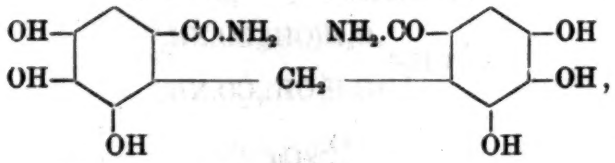
Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf wässrige Gallussäurelösung entstehen nach Möhlau und Kahl[1]) vier Methylenverbindungen: zwei krystallisirte und zwei amorphe Methylendigallussäuren. Die Verfasser vermuthen in den letzteren Polymere der krystallisirten Derivate.

---

[1]) Centralblatt 1898, 715. — Siehe auch: Ber. 5, 1096; 25, 946; Centralbl. 1873, 203; Ann. Chem. 263, 285; Centralbl. 1891, II, 463; 1892, I, 742.

Aehnliche Produkte bilden sich aus Gallamid, Gallanilid, Gallamidophenoläther und Formaldehyd. Die von uns dargestellten Verbindungen sind amorph, besitzen keinen Schmelzpunkt und zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln aus.

Methylendigallamid,



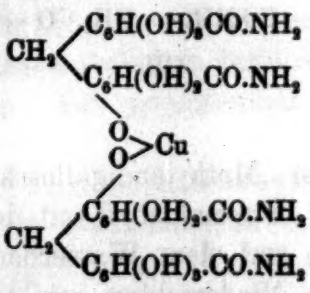
entsteht, analog der Methylendigallussäure, wenn 2 Mol. Gallamid und 1 Mol. Formaldehyd mit der fünffachen Menge verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad so lange erwärmt werden, bis sich ein Niederschlag gebildet hat. Durch Auskochen mit Wasser und Trocknen verwandelt sich derselbe in ein amorphes Pulver, das, ohne zu schmelzen, sich oberhalb 250° zu zersetzen beginnt. Unter den organischen Lösungsmitteln ist einzig das Pyridin, welches den neuen Methylenkörper vollständig aufnimmt. Aus der braunroten Lösung scheidet sich die Verbindung scheinbar unverändert amorph aus. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure färbt sich die Substanz roth bis braunroth; concentrirte Salzsäure zersetzt sie erst bei stundenlangem Kochen vollständig. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung; concentrirte Natronlauge färbt grün, bei reichlicher Zugabe entsteht eine gelbe, dann braungelbe Lösung.

1. 0,1702 Grm. gaben 0,0596 Grm. H_2O und 0,3178 Grm. CO_2.
2. 0,1553 Grm. gaben bei 17,5° und 723,3 Mm. 11 Ccm. N.
3. 0,1452 Grm. gaben bei 17° und 731 Mm. 10,3 Ccm. N.

	Berechnet für $CH_2[C_6H(OH)_3CONH_2]_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	51,42	50,92	—	—
H	4,00	3,89	—	—
N	8,00	—	7,79	7,89 %

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure wird das Methylengallamid — wenigstens theilweise — zersetzt. Unter den Spaltungsprodukten konnten neben einer dunkelrothen, nicht näher definirbaren Verbindung, Chlorammonium und Methylendigallussäure nachgewiesen werden.

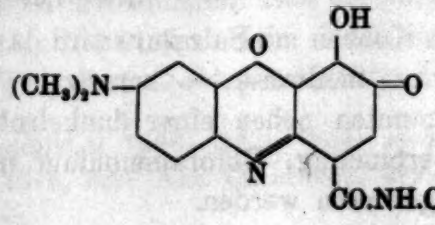
Da alle Bemühungen, gut krystallisirte Methylenverbindungen zu gewinnen, erfolglos blieben, wurde die Darstellung einiger Salze versucht. Leider konnten auch diese nur in Form amorpher Niederschläge erhalten werden. Von den gewonnenen Blei-, Wismuth-, Baryum- und Kupfer-Verbindungen wurde nur die letztere analysirt. Die gefundenen Zahlen stimmen am besten mit der Formel:



Methylendigallanilid und Methylendigallamidophenetol werden wie das Methylengallamid gewonnen und verhalten sich diesem ähnlich.

IV. Farbstoffderivate des Gallaminblau.

Farbstoff aus Gallamido-p-phenetol und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat. Werden 10 Grm. Gallamidophenoläthyläther mit 6,5 Grm. salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Alkohol einige Stunden lang erwärmt, so verschwindet das Nitrosodimethylanilin, die Lösung nimmt eine grauviolette Farbe an, und es scheidet sich der gebildete Farbstoff in Nadeln aus. Durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol erhält man moosgrüne, glänzende Nädelchen, die nach dem Trocknen Kupferglanz annehmen. Der Farbstoff ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit tiefblauer, verdünnte mit rothvioletter, Salzsäure mit fuchsinrother und Alkalien mit rothvioletter Farbe. Er erweist sich, wie nach seiner Entstehung nicht anders zu erwarten, als ein substituirtes Gallaminblau von der Formel:



Da im direkt erhaltenen Farbstoff keine Salzsäure nachgewiesen werden konnte, kommt die tautomere Oxazinformel wohl nicht in Betracht.

1. 0,1777 Grm. exsiccatortrockne Substanz gaben 0,0771 Grm. H_2O und 0,3997 Grm. CO_2.

2. 0,1010 Grm. gaben bei 20° und 720 Mm. 9,60 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_5N_3$:	Gefunden:	
C	65,87	65,94	—
H	5,01	4,82	—
N	10,02	—	10,29 %.

Aus Gallamido-o-Anisol entsteht ein analoger Farbstoff.

Durch Behandeln mit Natriumbisulfit wird der Farbstoff verändert; wahrscheinlich entsteht die Bisulfitverbindung eines Leukokörpers, doch ist es uns nicht gelungen, eine reine Verbindung abzuscheiden.

Der Farbstoff giebt ein Blau, das etwas graustichiger, im Uebrigen demjenigen ähnlich ist, welches mit Delphinblau erzeugt werden kann.

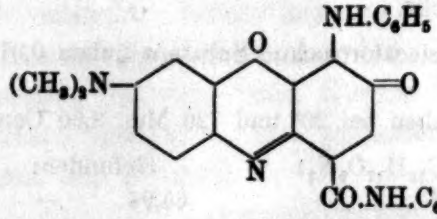
Wird der Farbstoff mit überschüssigem Anilin während einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten der blauen Lösung moosgrüne Krystalle einer neuen Verbindung ab, die durch Pressen und Behandeln mit Alkohol vom Anilin befreit werden können.

Der gleiche Körper entsteht bei höherer Temperatur (160°—180°), aber in geringerer Ausbeute.

Das gebildete Anilid ist in Alkohol sehr schwer löslich, desgleichen in verdünnter, kalter Salzsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. (Die Lösung des Ausgangsproduktes ist blau.)

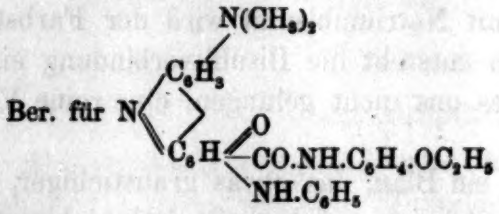
Die Einwirkung des Anilins auf den Farbstoff lässt verschiedene Erklärungen zu. Erstens könnte das Anilin einfach krystallwasser-, bezw. salzartig gebunden sein, wie dies bei der Anilidverbindung des Gallamido-p-phenetols der Fall ist. Es wäre dann zu erwarten, dass — wie dort — durch Erhitzen auf 110° Anilin vertrieben werden könnte. Dies trifft aber nicht zu. Oder es könnte der Anilinrest an Stelle der „$CONH.C_6H_4.OC_2H_5$-Gruppe“ (ähnlich wie beim Gallocyanin) treten, oder endlich unter Wasseraustritt die Hydroxylgruppe ersetzen. Unsere Beobachtungen lassen sich am besten mit

der letzten Annahme vereinbaren. Der Farbstoff erhielte dann die Formel:



1. 0,1554 Grm. exsiccatortrockne Substanz gaben bei 12° und 721 Mm. 15,2 Ccm. N.

2. 0,1488 Grm. gaben bei 13° und 720 Mm. 14,8 Cm. N.



Ber. für	:	Gefunden:	
		1.	2.
N	11,33	11,00	11,12 %.

Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Bromgallaminsäuren.

Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Dibromgallussäure und die entsprechenden Derivate erhält man die Monobromsubstitutionsprodukte des Gallocyanins, des Prune und des im Handel nicht mehr vorkommenden Tanninindigo oder Gallusblau.[1]) Dabei wird, wie Biétrix fand, stets ein Bromatom eliminirt.

Wir haben zur Ergänzung des Materials einige Versuche ausgeführt, die das Entstehen von bromirtem Gallaminblau und dessen Phenoläther im Gefolge hatten.

Zunächst wurde das Verhalten von Monobrom- und Dibromgallaminsäure gegen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat studirt.

Beim Erwärmen von Monobromgallamid mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Alkohol während ca. fünf Stunden scheiden sich Kryställchen ab, die man nach dem Abgiessen der Mutterlauge durch Waschen mit Alkohol reinigen kann. Der Farbstoff ist in heissem Wasser schwer löslich;

[1]) A. Biétrix, Bull. 1896, S. 404.

mit Säure entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Wie die Analyse zeigt, scheint ein Gemisch von Gallaminblau und Bromgallaminblau entstanden zu sein.

0,1455 Grm. gaben 0,0556 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_4Br$:	Gefunden:
Br	21,17	16,97 %.

Wendet man Dibromgallamid an, so bildet sich ein ähnlich aussehender Farbstoff, der nach der Brombestimmung einheitlicher Natur ist.

0,1303 Grm. gaben 0,0628 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_4Br$:	Gefunden:
Br	21,17	21,41 %.

Aus Tribromgallamidophenetol und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurde nach dem üblichen Verfahren ebenfalls ein Farbstoff gewonnen, der in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist und aus der Lösung durch Wasser in blauen Flocken gefällt werden kann.

Zürich, den 4. Januar 1901.

Ueber die Einwirkung von Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine;

von

Iwan Bewad.

In der Absicht, die Reaction von Verbindungen, welche die NO- oder NO_2-Gruppe enthalten, mit Zinkalkylen zu studiren und Analogie zwischen solchen Reactionen und denjenigen von oxydirten Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen zu suchen, habe ich schon lange in den Kreis der Untersuchung Salpetrigsäureester, Nitroparaffine, Polynitroparaffine, Salpetersäureester und Nitramine gezogen. Hier theile ich die Resultate der Untersuchung der zwei ersten Typen von Stickstoffverbindungen mit.[1]) Die früheren Untersuchungen von Frankland[2]), Chapman und Smith[3]) und Tscherniak[4]) erlauben nicht, eine Analogie im Reactionsverlauf von oxydirten Stickstoff und Carbonyl enthaltenden Verbindungen zu bemerken.

Frankland untersuchte die Produkte der Reaction von Stickoxyd mit Zinkäthyl bezw. Zinkmethyl, die sogenannte Dinitroäthyl- bezw. Dinitromethylsäure, doch hat er weder die Constitution dieser Produkte, noch den Reactionsverlauf selbst erklärt. Chapman und Smith studirten die Reaction von Salpetrigsäureisoamylester mit Zinkäthyl und haben dabei, je nach den Versuchsbedingungen, die Bildung entweder von Isoamalalkohol, Aethylisoamyläther und Stickoxyd (oder Dinitroäthylsäure) oder von Zinkoxyd, Isoamylalkohol und Triäthylamin constatirt. Sie nehmen den Reactionsverlauf wie folgt an:

Im ersten Falle: $2C_5H_{11}ONO + Zn(C_2H_5)_2 = C_5H_{11}OZnC_2H_5 + C_5H_{11}O.C_2H_5 + 2NO$ (oder Dinitroäthylsäure).

---

[1]) Ausführliche Beschreibung dieser Versuche (in russischer Sprache) findet sich in der Separatausgabe aus den Berichten der Universität in Warschau für 1899: „Ueber Reaction von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen", Warschau 1899.

[2]) Ann. Chem. 99, 342; Journ. chem. Soc. 37, 570.

[3]) Journ. chem. Soc., New Series, 6, (Entire Series, 21) 174.

[4]) Ber. 8, 611.

Im zweiten Falle: $C_5H_{11}ONO + 3\left(\frac{Zn}{2}C_2H_5\right) = ZnO + C_5H_{11}O\frac{Zn}{2} + (C_2H_5)_3N$.

Mit Wasser werden die Substanzen $C_5H_{11}OZnC_2H_5$ und $C_5H_{11}O\frac{Zn}{2}$ unter Bildung von Isoamylalkohol zerlegt.

Tscherniak hat nur einzelne Versuche mit Zinkäthyl und Nitroäthan bezw. Nitrobenzol angestellt und dabei gefunden, dass beide sehr energisch und bei gelindem Erwärmen sogar mit Verpuffung reagiren. Die dabei entstehenden Produkte wurden von Tscherniak nicht untersucht.

Meine Untersuchungen haben die Analogie der Reactionen von Zinkalkylen mit Stickstoffsauerstoffverbindungen und Kohlenstoffsauerstoffverbindungen in gewissen Fällen, wie bei Salpetrigsäureester, bei Zinkalkyladditionsprodukten von Isonitroparaffinderivaten, bei Nitrosylchlorid[1]), constatirt und zur Bildung der von anderen Forschern niemals beobachteten und im Allgemeinen bis zur letzten Zeit unbekannten β-Dialkylhydroxylaminen geführt.

Bei Salpetrigsäureester bildet sich ausser β-Dialkylhydroxylamin, das zwei gleiche Alkyle (aus Zinkalkyl) enthält, noch ein dem Ester entsprechender Alkohol in theoretischer Menge und ein primärer, dem Alkyle des Zinkalkyls entsprechender Alkohol in kleiner Menge.

Die Bildung der genannten Substanzen lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit nach folgendem Schema vorstellen:

$$RONO + 2Zn(Alk)_2 = RON\begin{cases}OZnAlk\\Alk\\Alk\\ZnAlk\end{cases} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(A)}$$

$$RON\begin{cases}OZnAlk\\Alk\\Alk\\ZnAlk\end{cases} + 4H_2O = RON\begin{cases}OH\\(Alk)_2\\H\end{cases} + 2Zn(OH)_2 + 2AlkH;$$

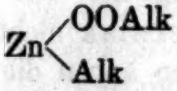
$$RO\,N\begin{cases}OH\\(Alk)_2\\H\end{cases} = ROH + (Alk)_2NOH$$

(Alkohol) (β-Dialkylhydroxylamin).

[1]) wie später mitgetheilt wird.

Es ist unmöglich, zu entscheiden, ob das Reactionsprodukt (A) erst beim Zerlegen mit Wasser unter Bildung von Alkohol und β-Dialkylhydroxylamin sich spaltet, oder ob es nicht existenzfähig ist und in ROZnAlk und $(Alk)_2NOZnAlk$ sich zersetzt, die mit Wasser Alkohol und β-Dialkylhydroxylamin liefern.

Die Bildung des dem Alkyle des Zinkalkyls entsprechenden primären Alkohols wird durch das Oxydationsprodukt des Zinkalkyls:

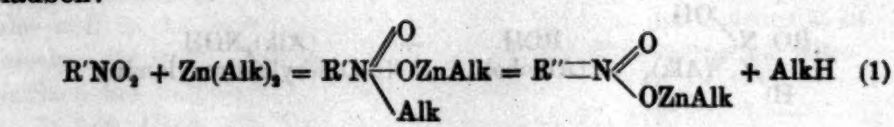


ermöglicht. Das letztere liefert nach V. Meyer und Demuth[1]) mit schwachen Säuren (wahrscheinlich auch mit Wasser beim Erhitzen) Zinkoxydhydrat und Alkohol.

Bei den untersuchten Reactionen von Zinkäthyl mit salpetrigsaurem Isopropyl- bezw. Isoamylester wurden β-Diäthylhydroxylamin (in beiden Fällen dasselbe), Isopropyl- bezw. Isoamylalkohol und in kleiner Menge Aethylalkohol, bei Reactionen von Zinkpropyl mit salpetrigsaurem Propyl- bezw. Isopropylester, β-Dipropylhydroxylamin, Propyl- bezw. Isopropylalkohol (mit wenig Propylalkohol) erhalten.

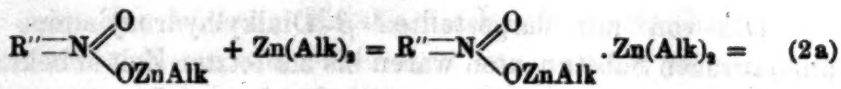
Bei Nitroparaffinen bestehen die Endprodukte der Reaction aus: a) zwei Nitroparaffinen, b) aus β-Dialkylhydroxylaminen mit zwei verschiedenen Substituenten, von denen ein Alkyl das des Zinkalkyls ist, das andere aber complicirtere das Kohlenwasserstoffradicale des einen complicirteren Nitroparaffins ist und c) aus primärem, dem Alkyle des Zinkalkyls entsprechenden Alkohol.

Der Reactionsverlauf bei Nitroparaffinen ist viel complicirter; die Reaction wird von Gasausscheidung begleitet; dabei bilden sich wohlcharakterisirte krystallinische Zwischenprodukte, die die Reaction in drei Phasen zu gliedern erlauben:

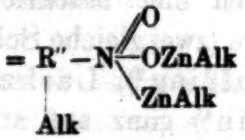


(1)

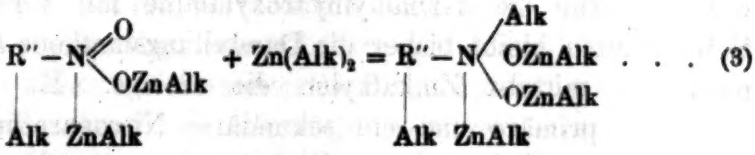
[1]) Ber. 23, 396.



(2a)

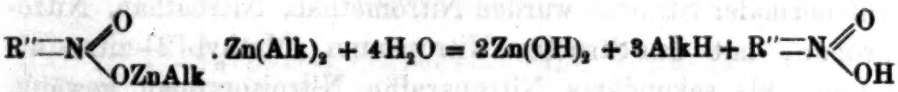


(2b)

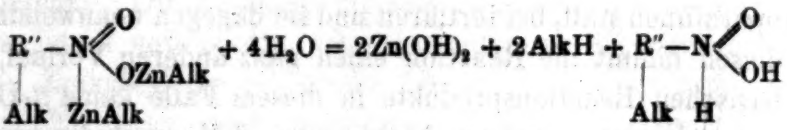


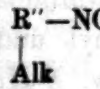
(3)

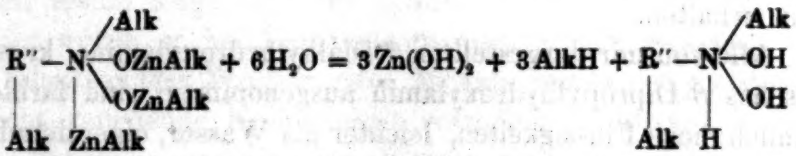
Die Produkte (1) und (2) liefern mit Wasser zerlegt zwei Nitroparaffine, dabei das Produkt (3), das Hydrat des β-Dialkylhydroxylamins, das unter Wasserabspaltung β-Dialkylhydroxylamin giebt:

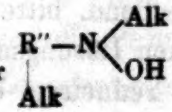


(das in $R'-NO_2$ sich umgruppirt);



(das in H_2 und  zerfällt);



(oder  und H_2O).

Wie bei Carbonyl enthaltenden Verbindungen sich Zinkalkyl zum Carbonyl addirt auf Kosten der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, so findet auch hier Addition bei der (N=O)-Gruppe der Salpetrigsäureester und Zinkalkyladditionsprodukte aus Nitroisoparaffinderivaten (2a) auf Kosten der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff statt.

Die von mir dargestellten β-Dialkylhydroxylamine mit aliphatischen Substituenten waren bis zur letzten Zeit unbekannt; sie sind zuerst bei den hier beschriebenen Reactionen von mir[1]), dann später einige (zwei gleiche Substituenten enthaltende) von Dunstan und Goulding[2]), Lachmann[3]) und von Mamlock und Wolfenstein[4]) ganz auf anderem Wege erhalten worden. Für die β-Dialkylhydroxylamine mit verschiedenen Substituenten bleibt bisher die Darstellungsmethode aus Nitroparaffinen mittelst Zinkalkylen die einzige. Es sind verschiedene primäre und ein sekundäres Nitroparaffin in ihrer Beziehung zu Zinkäthyl und Zinkpropyl untersucht. In allen Fällen ist der Reactionsverlauf derselbe, und es bilden sich analoge Produkte. Verschiedenheit in der Molekulargrösse und Structur der reagirenden Substanzen lässt keinen Einfluss auf den Reactionsverlauf bemerken. Als primäre Nitroparaffine mit normaler Structur wurden Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan, mit Iso-Structur Nitropentan (Methyl-[2]-nitro-[4]-butan), als sekundäres Nitroparaffin Nitroisopropan gewählt.

Die obigen Gleichungen finden bei primären und sekundären Nitroparaffinen statt, bei tertiären sind sie dagegen unanwendbar; bei diesen nimmt die Reaction einen ganz anderen Verlauf, da die basischen Reactionsprodukte in diesem Falle keine β-Dialkylhydroxylamine, sondern Amine oder β-Monoalkylhydroxylamine enthalten; so wurde aus Zinkäthyl und Nitrobenzol bezw. tertiärem Nitroheptan Anilin bezw. β-Heptylhydroxylamin erhalten.

Alle von mir dargestellten β-Dialkylhydroxylamine, krystallinisches β-Dipropylhydroxylamin ausgenommen, sind farblose, ziemlich dicke Flüssigkeiten, leichter als Wasser, eigenthümlich, verschieden von Aminen riechend, bitterätzend schmeckend, in Wasser wenig, in organischen Lösungsmitteln dagegen in allen Verhältnissen löslich. Sie reduciren energisch in der Kälte

---

[1]) Compte rendu de la séance de la section de physique et de chimie de la Société des naturalistes à l'Université de Varsovie, 7. Dec. 1896 (1895—1896, No. 10), 13. Avril 1897 (1897 fascic. 1), 11. Avril 1898 (1898, No. 3); Berichte der Naturforscher- und Aerzte-Versammlung in Kiew, August 1898, Section der Chemie.

[2]) J. of the chem. Soc. 75, 800—807; 1009—1011.

[3]) Ber. 33, 1022. [4]) Das. 33, 159.

die Salze der schweren Metalle wie Kupfersulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Silbernitrat und sind bei vermindertem (einige auch bei gewöhnlichem) Drucke ohne Zersetzung destillirbar.

Leichte Oxydirbarkeit und Beständigkeit beim Destilliren unterscheidet diese Substanzen von den Aminoxyden, von welchen die bekannten tertiären Aminoxyde weder die eine noch die andere Eigenschaft haben; gleich den letzteren sollen auch die bisher unbekannten, zu den β-Dialkylhydroxylaminen metameren sekundären Aminoxyde sich verhalten.

Die bei der Oxydation und Reduktion entstehenden Produkte lassen keinen Zweifel über die Constitution der erhaltenen Verbindungen.

Experimentelles.

I. Salpetrigsäureester und Zinkalkyle.

Auf 1 Mol. Ester wurden immer 2 Mol. Zinkalkyl genommen. Die Reaction verläuft in ätherischer Lösung ruhig, nur ist es nothwendig, sehr vorsichtig zur ätherischen Lösung von Zinkalkyl die ätherische Lösung des Esters unter Kühlen mit Eiswasser und tüchtigem Umschütteln tropfenweise zu giessen. Bei der Reaction schieden sich keine Gase aus, und in der Flüssigkeit war keine sichtbare Aenderung bemerkbar. Am ersten Tage blieb der Kolben in kaltem Wasser, später aber wurde er bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf einiger Wochen oder Monate wurde der meistentheils nicht rauchende Kolbeninhalt vorsichtig in kleinen Portionen in Eisstücke enthaltendes Wasser gegossen, dabei schieden sich Grenzkohlenwasserstoffe ab und Zinkoxydhydrat bildete sich.

Die flüchtigen Zersetzungsprodukte wurden mit Wasserdampf abdestillirt, das aus zwei Schichten — der ätherischen und der wässrigen — bestehende Destillat mit Salzsäure angesäuert und die Hälfte bis zwei Drittel der Flüssigkeitsmenge direct vom Feuer überdestillirt; in diesem Destillate wurde die ätherische Schicht von der wässrigen getrennt und beide gesondert untersucht; sie enthielten zwei Alkohole — dem Ester und dem Zinkalkyl entsprechend. Die nicht überdestillirte

saure Flüssigkeit enthielt salzsaure Salze der β-Dialkylhydroxylamine.

1. Salpetrigsäureisopropylester und Zinkäthyl.

Zur Lösung von 101 Grm. Zinkäthyl in 120 Grm. Aether wurde die 50procent. ätherische Lösung des Esters vorsichtig, unter Kühlen mit Eiswasser, gegossen. Drei Tage blieb der Kolben im Eiswasser, später wurde er bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf von vier Monaten, als der flüssige Inhalt nicht mehr rauchte, wurde er in Eiswasser gegossen, die flüchtigen Zersetzungsprodukte mit Wasserdampf abdestillirt, das mit Salzsäure angesäuerte Destillat direct destillirt und in drei Portionen getheilt: A) Aetherische Schicht des Destillats, B) Wässrige Schicht des Destillats und C) Nichtüberdestillirte wässrige Lösung der Salze.

Portion (A) enthielt nur Aether und siedete bei 36°—37°.

Portion (B), mit Pottasche gesättigt, schied ein Oel aus, das bei 78°—81° siedete und ein zwischen 73° und 89° siedendes Jodid gab; bei wiederholtem Fractioniren wurde das Jodid in sechs Fractionen getheilt; die erste Fraction (73°—75°) enthielt 80,26% J, die sechste, bei 87°—88° siedende, 76,05% J, anstatt 81,41% und 74,7% J für C_2H_5J und C_3H_7J:

1. 0,2743 Grm. Substanz gaben 0,4074 Grm. AgJ.
6. 0,4975 Grm. Substanz gaben 0,7002 Grm. AgJ.

Die Portion (B) enthielt also zwei Alkohole — Aethylalkohol und Isopropylalkohol. Es wurden 23 Grm. Alkohol, anstatt 20 Grm. für Isopropylalkohol berechnet, erhalten.

Aus Portion (C) wurde durch Eindampfen ein zähflüssiger Syrup erhalten, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die freie, aus dem Salze durch Aetzkali ausgeschiedene Base, mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknet, stellte eine farblose, ölige, eigenthümlich, ziemlich angenehm riechende, bitterätzend schmeckende, unter 757 Mm. bei 132°—132½°, unter 10 Mm. bei 40½°—41° siedende Flüssigkeit dar, deren specifisches Gewicht $D\frac{0}{0}$ — 0,8853 und $D\frac{20}{0}$ — 0,867 betrug. In dem Kältegemisch erstarrt sie und schmilzt bei — 3°.

0,1136 Grm. Substanz gaben 0,2242 Grm. CO_2 und 0,123 Grm. H_2O.
0,2217 Grm. Substanz gaben 30,4 Ccm. N bei 16½° und 747 Mm. B.

	Berechnet für $C_4H_{11}NO$:	Gefunden:
C	53,93	53,82 %
H	12,36	12,03 „
N	15,73	15,67 „.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab folgende Werthe:

0,0313 Grm. Substanz in 16,48 Grm. Benzol. Depression: 0,08°.
0,2362 Grm. Substanz in 16,48 Grm. Benzol. Depression: 0,481°.

Berechnet für $C_4H_{11}NO$:	Gefunden:	
89	116	146.

Die Base bildet ein krystallinisches salzsaures Salz, das bei 72°—73° schmilzt:

0,324 Grm. Substanz gaben 0,3723 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_{11}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	28,29	28,43 %.

Das oxalsaure Salz (neutrales) ist krystallinisch und schmilzt bei 134°—138°:

0,3641 Grm. Substanz gaben 0,0775 Grm. CaO.

	Ber. für $(C_4H_{11}NO)_2C_2H_2O_4$:	Gefunden:
$C_2H_2O_4$	33,58	34,2 %.

Mit Zink und Schwefelsäure wurde die Base zu einem bei 56°—57° (768 Mm.) siedenden, in Wasser löslichen Amin reducirt, dessen specifisches Gewicht $D\frac{0}{0} - 0{,}7286$; $D\frac{20}{0} - 0{,}7082$ ist. Das Amin bildet das bei 41° schmelzende, in Alkalien unlösliche, dagegen in Chloroform lösliche Benzolsulfondiäthylamid, ein bei 226°—227° schmelzendes salzsaures Salz[1]), bei 216°—217° schmelzendes bromwasserstoffsaures Salz und in absolutem Alkohol schwer lösliches krystallinisches Chloroplatinat.

0,2445 Grm. Substanz gaben 0,3198 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_{11}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	32,42	32,36 %.

[1]) Nach Wallach (Ann. Chem. 214, 275) schmilzt salzsaures Diäthylamin bei 215°—217°; ich habe aber für ein aus Kahlbaum's Präparat gewonnenes reines Diäthylaminsalz 226°—227° gefunden.

0,3947 Grm. Substanz gaben 0,3188 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_4H_{11}NHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	34,95	35,17 %.

Das Amin erwies sich also mit Diäthylamin identisch.

Bei Luftzutritt bräunte sich die Base, dagegen änderte sie sich in möglichst voll gefülltem zugeschmolzenem Rohr gar nicht. Sie reducirt in der Kälte Lösungen von Kupfersulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Silbernitrat.

Durch Kupfersulfat schied sich ein gelber, später rother Niederschlag (Kupferoxydul) aus, der Geruch der ursprünglichen Base verschwand dabei. Nach eintägigem Stehen wurden die flüchtigen Oxydationsprodukte mit Wasserdampf abdestillirt; das Destillat reducirte beim Erwärmen ammoniakalische Silbernitratlösung unter Silberspiegelausscheidung und färbte Fuchsinschwefligsäurelösung, enthielt also einen Aldehyd. Dieses Destillat wurde nach mehrwöchentlichem Stehen mit Silberoxyd behandelt, filtrirt und zur Krystallisation stehen gelassen. Von vier Krystallisationen zeigten die erste, zweite und vierte folgenden Silbergehalt:

1. 64,12 %, 2. 64,27 % und 4. 64,49 % Ag.

1. 0,4744 Grm. Substanz gaben 0,3042 Grm. Ag.
2. 0,089 Grm. Substanz gaben 0,0572 Grm. Ag.
4. 0,2368 Grm. Substanz gaben 0,1527 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$:
Ag	64,66 %.

Das flüchtige Oxydationsprodukt war also Acetaldehyd.

Die mit Wasserdampf nicht überdestillirte Flüssigkeit enthielt schwefelsaure Salze der basischen Produkte; sie wurden in salzsaure Salze übergeführt; diese letzteren lösten sich in verdünntem Alkohol unvollständig und bildeten Chloroplatinate, von denen das eine (A), in verdünntem Alkohol sehr wenig lösliche beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzte, das andere (B) dagegen in Alkohol (96procent.) lösliche ohne Zersetzung bei 195°—200° schmolz.

A) 0,4032 Grm. Substanz gaben 0,1776 Grm. Pt.

	Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	43,93	44,05 %.

B) 0,2258 Grm. Substanz gaben 0,0867 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_2H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	38,99	38,4 %.

Aus den in Alkohol löslichen salzsauren Salzen wurden Amine ausgeschieden, deren bei 54° siedender Theil krystallinisches, bei 213°—216° schmelzendes Chloroplatinat gab.

0,205 Grm. Substanz gaben 0,0715 Grm. Pt.

	Ber. für $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	34,95	34,88 %.

Also bestanden die Oxydationsprodukte aus Acetaldehyd, Ammoniak, Aethylamin und Diäthylamin.

Die Bildung dieser Substanzen bei der Oxydation und die des Diäthylamins bei der Reduktion der Base, wie auch ihre Reduktionsfähigkeit zeigen, dass die Substanz β-Diäthylhydroxylamin ist. — Mit metallischem Natrium reagirt die Base unter Erwärmen und Gasentwicklung, doch konnte kein wohldefinirtes Produkt gewonnen werden.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Salpetrigsäureisopropylester tritt also keine Gasentwicklung ein, und nach Zersetzung der Produkte bilden sich Aethylalkohol (in kleiner Menge), Isopropylalkohol und β-Diäthylhydroxylamin.

Die Ausbeute des letzteren beträgt 78% der Theorie.

Die ersten Mitteilungen über Reaction der Salpetrigsäureester mit Zinkalkylen und über Eigenschaften der dabei erhaltenen β-Dialkylhydroxylamine wurden in den Sitzungen der Naturforscher-Gesellschaft der Warschauer Universität am 7. December 1896, 13. April 1897 und 11. April 1898 gemacht. In den Berichten der oben genannten Gesellschaft[1]) für 1895/96, Nr. 10, in meiner Abhandlung „Ueber Einwirkung von Zinkäthyl auf salpetrigsaure Isopropylester" findet sich die Beschreibung des von mir zuerst erhaltenen β-Diäthylhydroxylamins; die Substanz selbst wie auch ihre Salze wurden von mir in reinem Zustande erhalten. Zwei Jahre nachher wurde es von Dunstan und Goulding[2]) aus Hydroxylamin mittelst Aethyljodid und bei Oxydation des Diäthylamins mittelst Wasserstoffsuperoxyd gewonnen. In diesem Jahre endlich hat Lach-

[1]) Compte rendu de la séance de la section de physique et de chimie de la Société des naturalistes à l'Université de Varsovie 7. Dec. 1896 (No. 10, 1895—1896).

[2]) Journ. chem. Soc. 75, 800; 1009.

mann[1]) über die Bildung von β-Diäthylhydroxylamin bei der Reaction von Diphenylnitrosamins mit Zinkäthyl Mitheilung gemacht. Die von oben genannten Forschern erhaltene Substanz erwies sich nach allen Eigenschaften mit der von mir erhaltenen identisch.[2])

2. Salpetrigsäureisoamylester und Zinkäthyl.

Es wurde zu 50% ätherischer Lösung von 276 Grm. Zinkäthyl die gleichfalls 50% ätherische Lösung von 120 Grm. Ester gegossen, wie oben angegeben ist. Nach Zusatz der ganzen Menge des Esters nimmt man den Kolben aus dem Eiswasser und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Dabei ist keine Aenderung in der Flüssigkeit und keine Gasausscheidung zu bemerken. Nach sechsmonatlichem Stehen wurde der nicht rauchende Kolbeninhalt mit Eiswasser zersetzt.

Die mit Wasserdampf abdestillirten flüchtigen Produkte wurden, mit Salzsäure angesäuert, in drei Portionen getheilt: A) Aetherische Lösung und B) Wässrige Lösung von neutralen Produkten und C) Wässrige Lösung von salzsauren Salzen der basischen Produkte.

A) Aetherische Lösung, mit Pottasche getrocknet, theilte sich beim Fractioniren in 6 Portionen: 1. bis 40° (Aether), 2. 40°—70° (10 Grm.), 3. 70°—125° (5 Grm.), 4. 125°—129° (7 Grm.), 5. 129°—131° (80 Grm.), 6. 131°—133° (7 Grm.). Die fünfte Portion war Isoamylalkohol; sie gab ein bei 145°—146½° unter 745 Mm. Druck siedendes Jodid. Die Portionen 2, 3 und 4 enthielten ein Gemisch von Isoamylalkohol mit Aether; sie konnten noch Aethylisoamyläther enthalten, dessen Bildung bei der Reaction nicht unmöglich war. Die sechste Portion bestand auch aus Isoamylalkohol.

Die wässrige Lösung (B), mit Pottasche gesättigt, schied ein Oel aus, dass beim Fractioniren zwei grössere Portionen — bei 78°—80° (2 Grm.) und bei 129°—131° (10 Grm.) siedend — gab. Die erste Portion, mit Wasser in allen Ver-

[1]) Ber. 33, 1022.

[2]) Wahrscheinlich hat Lachmann unreine Substanz in den Händen gehabt, da er bei der Verbrennung der Base zu hohe Zahlen erhielt und im salzsauren Salze zu hohen Chlorgehalt fand. Dunstan und Goulding haben leider die Base selbst nicht analysirt, und es ist ihnen nicht gelungen, ihr salzsaures Salz krystallinisch zu erhalten.

hältnissen mischbar und ein bei 72°—73° siedendes Jodid bildend, war Aethylalkohol.

Die letzte Portion war allen Eigenschaften nach mit dem aus ätherischer Lösung (A) gewonnenen Isoamylalkohol identisch. Aus ätherischer und wässriger Lösung wurden zusammen 90 Grm. Isoamylkohol erhalten (berechnet 90,3 Grm.).

C) Die wässrige Lösung der Salze schied mit Aetzkali eine ölige Base aus, die, mit Aetzkali getrocknet, bei $38^1/_2{}^0$—39° unter $8^1/_2$—9 Mm. siedete, das specifische Gewicht $D\frac{0}{0}$—0,8854 und $D\frac{20}{0}$—0,8677 hatte und allen Eigenschaften nach sich mit der oben aus Salpetrigsäureisopropylester gewonnenen identisch erwies.

0,2507 Grm. Substanz gaben 0,495 Grm. CO_2 und 0,279 Grm. H_2O.
0,3342 Grm. Substanz gaben 47 Ccm. N bei 20° und 748 Mm. B.

	Berechnet für $C_4H_{11}NO$:	Gefunden:
C	53,93	53,84 %
H	12,36	12,36 „
N	15,73	15,83 „.

Das salzsaure Salz bildete dünne, tafelförmige, sehr hygroskopische Krystalle vom Schmelzp. 71°—72°.

0,2605 Grm. Substanz gaben 0,2968 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_{11}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	28,29	28,18 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildete sehr hygroskopische Krystalle vom Schmelzp. 55°—$56^1/_2{}^0$.

0,2057 Grm. Substanz gaben 0,225 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_4H_{11}NO.HBr$:	Gefunden:
Br	47,05	46,54 %.

Das oxalsaure Salz (neutrales) stellte ein krystallinisches, leichtes, bei 130°—132° schmelzendes Pulver dar.

0,2789 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. CaO.

	Ber. für $(C_4H_{11}NO)_2C_2H_2O_4$:	Gefunden:
C	33,58	34 %.

Mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird die Base zu Diäthylamin reducirt. Mit Kupfersulfat verwandelt sie sich in Acetaldehyd, Ammoniak, Aethylamin und Diäthylamin, wie das oben dargestellte Diäthylhydroxylamin.

Bei dieser Reaction ist die Bildung von Aethylisoamyläther möglich, der zusammen mit β-Aethylhydroxylamin sich bilden konnte, dem Schema gemäss:

$$C_5H_{11}O_2N\begin{matrix}OH\\C_2H_5\\H\end{matrix} = C_5H_{11}O.C_2H_5 + C_2H_5NH.OH.$$

β-Aethylhydroxylamin sollte in den niedriger siedenden Portionen beim Fractioniren von β-Diäthylhydroxylamin sich sammeln; wirklich reducirten diese Portionen in der Kälte energisch Kupfersulfatlösung. Diese Produkte waren aber in so kleiner Menge vorhanden, dass es unmöglich war, sie zu isoliren und in reinem Zustande zu erhalten.

Also ist bei Reaction von Salpetrigsäureisoamylester mit Zinkäthyl nach Zersetzen der ursprünglichen Produkte mit Wasser die Bildung von Aethylalkohol, Isoamylalkohol und β-Diäthylhydroxylamin constatirt. — Die Ausbeute des letzteren beträgt 46% der Theorie.

3. Salpetrigsäurepropylester und Zinkpropyl.

Zu 50% ätherischer Lösung von 193 Grm. Zinkpropyl wurde, wie oben angegeben, die 50% ätherische Lösung von 51 Grm. Salpetrigsäurepropylester unter Kühlen mit Eiswasser gegeben. Nach einigen Stunden wurde der Kolben aus dem Eiswasser herausgenommen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Gase schieden sich bei der Reaction nicht aus. Nach Verlauf von zwei Monaten wurde der nicht rauchende Kolbeninhalt mit Eiswasser zersetzt und wie oben in drei Theile getheilt: A) Aetherische Lösung und B) Wässrige Lösung von neutralen Produkten und C) Wässrige Lösung von salzsauren Salzen der basischen Produkte.

A) Die ätherische Lösung, mit $CaCl_2$ getrocknet, wurde zusammen mit dem aus Portion (B) mittelst Pottasche ausgeschiedenen Oele fractionirt; dabei wurden, ausser der ersten, Aether enthaltenden Portion, die bei 50°—93° (4 Grm.) (a) und bei 93°—98° (35 Grm.) (b) siedenden Portionen erhalten. Die Portion (b) gab bei 100°—102° unter 750 Mm. siedendes Jodid, war also Propylalkohol. Die Portion (a) enthielt Aether, Propylalkohol, vielleicht auch Propyläther.

C) Die wässrige Lösung der salzsauren Salze schied mit Aetzkali eine ölige Base aus, die, mit Aetzkali getrocknet, krystallinisch erstarrte und unter 748 Mm. bei 156°—161° (meistentheils bei 157°—159°) (34 Grm.) siedete. Die kleine, niedriger als 156° siedende Portion (4 Grm.) erstarrte nicht, sie enthielt vielleicht β-Propylhydroxylamin.

Die bei 156°—161° siedende Portion, unter 20—17 Mm. hauptsächlich bei 69°—70° siedend, stellte farblose, lamellenförmige, sehr flüchtige Krystalle dar, die bei $28^1/_2{}^0$—$29^1/_2{}^0$ schmolzen und einen eigenthümlichen Geruch und bitterätzenden Geschmack, dem β-Diäthylhydroxylamin ähnlich, hatten; in Wasser wenig löslich, lösten sie sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln.

0,2163 Grm. Substanz gaben 0,4849 Grm. CO_2 u. 0,2481 Grm. H_2O.
0,3182 Grm. Substanz gaben 35,8 Ccm. N bei 19° und 738 Mm. B.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO$:	Gefunden:
C	61,54	61,13 %
H	12,82	12,74 „
N	11,96	12,55 „.

Das salzsaure Salz ist ein feines, sehr leichtes, nicht hygroskopisches, bei 87°—88° schmelzendes krystallinisches Pulver.

0,1357 Grm. Substanz gaben 0,1269 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO\,HCl$:	Gefunden:
Cl	23,13	23,47 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildet ein leichtes krystallinisches, bei 74°—75° schmelzendes Pulver.

0,2155 Grm. Substanz gaben 0,2044 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO.HBr$:	Gefunden:
Br	40,4	40,36 %.

Mit Natriumbisulfitlösung gab die Base krystallinische Dipropylsulfaminsäure, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 135°—136° schmolz. Mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, geht die Base in ein unter 783 Mm. bei 108°—110° siedendes, sekundäres Amin über, das ein in Alkalien unlösliches, krystallinisches, bei 51° schmelzendes Benzolsulfonamid und Nitrosoamin bildete. Das letztere hatte das specifische Gewicht $D\frac{0}{0} - 0{,}932$[1]) und unter 11 Mm. den Siedepunkt 86°—87°.

[1]) Nach Bestimmung des Hrn. Stud. Bronjatowski.

Das Amin gab ein bei 271°—273° schmelzendes salzsaures Salz, bei 268°—269° schmelzendes bromwasserstoffsaures Salz und in grossen Lamellen krystallisirendes, bei 178°—179° schmelzendes Chloroplatinat.

0,1252 Grm. Substanz gaben 0,13 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{15}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	25,81	25,69 %.

0,2394 Grm. Substanz gaben 0,0757 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_6H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,86	31,62 %.

Allen Eigenschaften nach war das Amin mit Dipropylamin identisch.

Die ursprüngliche Base reducirte energisch schon in der Kälte die Lösungen von Kupfersulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Silbernitrat. Beim Oxydiren mit Kupfersulfat wurden, den aus β-Diäthylhydroxylamin sich bildenden Produkten analog, ein Aldehyd und basische Substanzen erhalten; sie wurden, wie oben angegeben, getrennt.

Mit Silberoxyd bearbeitet, gab der Aldehyd ein in Nadeln aus heisser Lösung ausgeschiedenes Salz.

0,1834 Grm. Substanz gaben 0,1098 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	59,67	59,87 %.

Also ist durch Oxydation der Base Propionaldehyd gebildet.

Die basischen Substanzen wurden in salzsaure Salze übergeführt, die nur theilweise in Alkohol sich lösten; der ungelöste Theil bildete feinkrystallinisches, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Chloroplatinat.

	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	43,93	43,2 %.

Der in Alkohol gelöste Theil schied mit Aetzkali ölige Amine ab, die, mit Aetzkali getrocknet, fractionirt und dabei in drei Fractionen getheilt wurden: 1. 70°—85°, 2. 85°—103°, 3. 103°—110° (grösstentheils 107°—110°).

Das Chloroplatinat bildete aus der ersten Portion nadelförmige orangefarbige Krystalle, die bei 213° schmolzen:

0,2985 Grm. Substanz gaben 0,1104 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_3H_7NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	36,93	36,98 %.

Die zweite Portion gab bei 208° schmelzendes, in hellgelben Prismen krystallisirendes Chloroplatinat.

0,2439 Grm. Substanz gaben 0,0834 Grm. Pt.

Gefunden: Pt 34,19 %.

Die dritte Portion gab bei 274°—276° schmelzendes salzsaures Salz und bei 178°—179° schmelzendes, ganz dem aus Dipropylamin gewonnenen ähnliches Chloroplatinat.

0,2114 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm. Pt.

	Ber. für $[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,86	31,69 %.

Also bestand die erste Portion hauptsächlich aus Propylamin, die dritte aus Dipropylamin, die zweite aus einem Gemisch von diesen Aminen.

Die Oxydationsprodukte waren Propionaldehyd, Ammoniak, Propylamin und Dipropylamin.

Bei Reaction von Salpetrigsäurepropylester mit Zinkpropyl bilden sich also Propylamin und β-Dipropylhydroxylamin. Die Ausbeute des letzteren beträgt 64 % der Theorie. Ueber diese Reaction habe ich in der Sitzung der Naturforscher-Gesellschaft der Warschauer Universität am 11. April 1898 Mittheilung gemacht.[1]) Später wurde β-Dipropylhydroxylamin aus Hydroxylamin mittelst Propyljodid und bei Oxydation von Dipropylamin mittelst Wasserstoffsuperoxyd von Dunstan und Goulding[2]) dargestellt; sie haben aber keine reine Substanz in Händen gehabt. Nach letztgenannter Methode wurde dieselbe Base in letzter Zeit von Mamlock und Wolffenstein[3]) in krystallinischem Zustande erhalten.

Mit anderen Salpetrigsäureestern reagirt Zinkpropyl ähnlich; so bildet es mit Salpetrigsäureisopropylester β-Dipropylhydroxylamin und ein Gemisch von Isopropyl- und Propylalkohol.[4])

---

[1]) Compte rendu de la séance de la section de physique et de chimie de la Société des naturalistes à l'Université de Varsovie 11. Avril 1898, No. 3.

[2]) Journ. chem. Soc. 75, 803; 1010.

[3]) Ber. 33, 159.

[4]) wie von mir und H. Stud. Michalski gefunden wurde; darüber wird später Mittheilung erfolgen.

Anders als Zinkäthyl und Zinkpropyl reagirt Zinkmethyl. Die Reaction wird von Gasentwicklung, starker Erwärmung und Bildung eines voluminösen Niederschlages begleitet. Die dabei in kleiner Menge gebildeten basischen Substanzen wurden bisher von mir nicht untersucht.

Also reagiren Zinkalkyle mit (NO)- und Alkoxyl-Gruppen der Salpetrigsäureester analog, wie mit Carbonyl- und Alkoxyl-Gruppen des Oxalsäure-[1]) und Ameisensäureester[2]), der Aldehyde[3]) und Carbonsäurechloranhydride.[4])

Bei der Bildung der Dinitroäthylsäure Frankland's aus Stickoxyd und Zinkäthyl tritt von zwei Molekülen Stickoxyd nur eins in die Reaction ein; es verhalten sich dabei (NO)-Gruppen analog den Carbonylgruppen von Oxalsäureester, aus dessen zwei Carbonylen nur eins mit Zinkäthyl reagirt. Die Entstehung der Dinitroäthylsäure lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$2NO + Zn(C_2H_5)_2 = ON-N\begin{matrix}OZnC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix};$$

und

$$ON-N\begin{matrix}OZnC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = ON-N\begin{matrix}OH\\C_2H_5\end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

(Schluss folgt.)

Ueber die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium;

von

G. Gustavson.

Die Veröffentlichung dieser Notiz ist veranlasst durch eine jüngst von M. Gomberg beschriebene Darstellungsmethode des Aluminiumchlorids.[5]) Ich bin ganz mit Herrn Gomberg

---

[1]) Frankland u. Duppa, Ann. Chem. 135, 25.

[2]) G. Wagner und Al. Saytzeff, Ann. Chem. 175, 351; Kannonnikoff u. Al. Saytzeff, Das. 175, 374.

[3]) G. Wagner, Journ. de la Soc. physico-chimique russe 16, 288.

[4]) Butlerow, Bull. soc. chim. (2) V, 17; (2) II, 106.

[5]) M. Gomberg, Ber. 33, 3146.

einverstanden, dass man aus Aluminium und Chlor zum Aluminiumchlorid weit bequemer gelangt, als aus Aluminium und Chlorwasserstoff.[1]) Ich habe schon vor einer Reihe von Jahren die auf directe Vereinigung von Halogenen mit Aluminium basirte Darstellungsmethoden von Chlor-, Brom- und Jodaluminium veröffentlicht. Da aber meine Abhandlung in einer nicht speciell chemischen und wenig verbreiteten Zeitschrift erschien[2]), und desshalb bis jetzt den Fachgenossen wenig bekannt wurde, so erlaube ich mir, wegen einiger Einzelheiten die betreffende Stelle aus dieser Abhandlung zu reproduciren.

„Zur Bereitung von Chloraluminium leitet man trocknes Chlor durch ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase (4—5 Dcm. lang und $1^1/_2$ Cm. weit), welches der ganzen Länge nach mit grossen Stücken Aluminiumblech angefüllt ist. Ein schwaches Erwärmen genügt, um die Reaction einzuleiten. Aluminiumstücke, die dem chlorzuführenden Rohre am nächsten liegen, erglühen in Folge der Reaction und ein weiteres Erwärmen von aussen her wird an jener Stelle dann überflüssig. Ein bequemes Verfahren zum Auffangen des Chloraluminiums besteht in Folgendem. Auf das freie Ende des Rohres, welches mit Aluminium beschickt ist, setzt man ein etwa 2 Dcm. langes Stück eines anderen Rohres auf, dessen Lichtung so weit sein muss, dass das Rohr mit Aluminium in dasselbe bequem eingeschoben werden kann. In diesem kurzen Rohre, welches als Vorlage dient, verdichten sich alsdann die Dämpfe von Chloraluminium. Ist die Menge von Chloraluminium darin so beträchtlich, dass es den Durchgang der Gase versperrt, so tauscht man das Rohr gegen ein anderes von eben solchen Dimensionen aus. Wenngleich das Chloraluminium sich ausserordentlich fest an die Wände ansetzt, so lässt es sich doch leicht mit Hülfe eines starken Glasstabes aus den Röhren entfernen. Man kann die Operation leicht zu einer continuirlichen machen und grosse Mengen von Chloraluminium darstellen, ohne den Apparat auseinanderzunehmen; man braucht nur von Zeit zu Zeit neue Quantitäten von Aluminium nachzufüllen. Das Chloraluminium muss durchaus in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden.

Auf ähnliche Weise stellte ich Bromaluminium dar. Einen gleichmässigen Strom von Brom erhält man am besten, wenn man dasselbe vermittelst eines Hahntrichters in einen im Paraffinbade (100°—120°) befindlichen Kolben, der durch ein angeschweisstes Seitenrohr und den daran angebrachten Kaut-

---

[1]) Stockhausen u. Gattermann, Ber. 25, 3521.

[2]) G. Gustavson, Die organischen Verbindungen in ihrer Beziehung zu den Haloïdsalzen des Aluminiums. Bulletin de la société Imp. des naturalistes de Moscou, 1886, No. 2.

schukpfropfen mit dem Glasrohr verbunden, tropfenweise einfliessen lässt. Das letztere muss sich in einer gegen die Vorlage geneigten Stellung befinden; als Vorlage kann man eine Retorte, deren Hals zur Hälfte abgesprengt ist, und in die dann das freie Ende des Rohres eingeschoben wird, benutzen. Anfänglich wird das Aluminium erhitzt und dann Brom durchgeleitet; ist aber die Reaction einmal in Gang gerathen, so kann man das Erhitzen ganz einstellen; doch muss man darauf achten, dass das entstandene Bromaluminium nicht im Rohre erstarrt, sondern in die Vorlage abfliesst. Den Zufluss von Brom kann man leicht so reguliren, dass es fast vollständig in Reaction tritt. Die Vorlage abzukühlen ist überflüssig. Das erhaltene Bromaluminium muss einer Destillation unterworfen werden, am zweckmässigsten aus derselben Retorte, die bereits als Vorlage gedient hat. Die ersten Portionen des Destillates enthalten Brom und können zu Reactionen, bei denen die Gegenwart von Brom und Bromaluminium nothwendig, Verwendung finden. Die nächstfolgenden Fractionen sind fast farblos. Bromaluminium muss ebenfalls in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden.

Zur Bereitung von Jodaluminium aus Aluminiumdraht verfuhr ich genau so, wie ich vor zehn Jahren berichtete.[1])

Noch einfacher gestaltet sich die Bereitung von Jodaluminium, wenn man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff darzustellen hat. Man bringt alsdann in eine Stöpselflasche Jod und Stücke von Aluminiumblech in einer zur Bildung von AlJ_3 erforderlichen Menge, giesst in das Gefäss die dreifache Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff (AlJ_3 löst sich ungefähr in drei Theilen Schwefelkohlenstoff), verschliesst dasselbe mit dem Stöpsel, schüttelt es und lässt es in Wasser bei Zimmertemperatur stehen. Am anderen Tage schüttelt man das Gefäss von neuem, wobei eine schwache Erwärmung des Gemenges bemerkbar wird. Die Aluminiumstücke erscheinen stark zerfressen. Wieder lässt man es 24 Stunden lang stehen; nach Verlauf derselben muss die Reaction als beendet angesehen werden: es hat sich eine Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff gebildet. Die erhaltene Lösung ist immer durch etwas freies Jod gefärbt, selbst bei Ueberschuss von Aluminium. Auf ähnliche Weise, wenn auch langsamer, geht die Bildung der Lösung von Jodaluminium in Benzol, wie auch in Jodäthyl, vor sich."

[1]) Ann. Chem. 172, 173.

Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge;

von

I. Kondakow.

(III. Abhandlung.)

(Schluss.)

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

Bald nach dem Erscheinen meiner Mittheilung „Ueber die Zerlegung des Tetramethyläthylendibromids durch alkoholische Kalilauge" erschien in den Berichten der russischen physik.-chemischen Gesellschaft vom 9. Sept. eine Abhandlung von Favorsky, welche zu der von mir angeregten Frage über das anormale Verhalten der alkoholischen Kalilauge zu den Polyhaloïdverbindungen in Beziehung stand.

In dieser Notiz führt Favorsky zuerst einige Fälle an, welche zur experimentellen Seite der Frage in Beziehung stehen und eine Ergänzung derjenigen Fälle bilden, auf die ich in meiner ersten vorläufigen Mittheilung hinwies.

Sodann führt er seine eigenen Versuche an, die er mit Debu ausgeführt hat, und zum Schluss berührt er mit einigen Worten die theoretischen Erwägungen, welche von verschiedenen Forschern gemacht wurden und auch noch jetzt von ihm selbst und anderen zur Erklärung dieser Fälle angestellt werden.

Von dieser Abhandlung Favorsky's kann man nicht sagen, dass sie vollständig ist; in ihrem geschichtlichen Theile fehlen sogar solche Fälle, welche in directer Beziehung zu seiner Arbeit stehen.

So erwähnt er z. B. gar nicht die Arbeiten von Oppenheim[1]), Borsche und Fittig[2]), Liebermann[3]), Wl. Szenic und R. Taggesell[4]), Nef[5]) und andere über das Verhalten

[1]) Ann. Chem. 132, 124. [2]) Das. 133, 125.
[3]) Ann. Chem. 135, 266. [4]) Ber. 28, 2668.
[5]) Ann. Chem. 308, 309.

der Haloïdverbindungen des Allylens zur alkoholischen Kalilauge und zum essigsauren Silber (Biltz[1]) über das Verhalten der Chlorverbindungen des Styrol, Nef[2]) über die Bromverbindungen des Styrols und die Dibromverbindung des Phenylacetylens und Peratoner[3]) über das Verhalten der Dijodverbindung des Phenylacetylens zur alkoholischen Kalilauge. Mit keinem Wort erwähnt er die Arbeiten von Geuther und Fischer[4]) über die Chlorverbindungen des Aethylens.

Infolge solcher litterarischer Lücken stellt auch der experimentelle Theil der Arbeit von Favorsky nur eine Wiederholung längst bekannter Arbeiten vor.

Ausserdem sind in den Arbeiten von Favorsky keine genügenden Angaben über die quantitativen Ergebnisse, sowohl der hauptsächlichsten Reactions- als auch der Nebenprodukte, angegeben.

Diese sehr wesentlichen Mängel des experimentellen Theils der Arbeit Favorsky's nehmen dem Leser die Möglichkeit, sich eine ganze und richtige Vorstellung über den stufenweisen Verlauf der Reaction zu machen.

Drittens sind die von Favorsky gewählten Beispiele vielfach den von Nef untersuchten Fällen sehr ähnlich und nach meiner Anschauung nicht eben passend gewählt, weil sie verschieden erklärt werden können.

Die theoretischen Erwägungen, welche Favorsky selbst zur Erklärung des, wie er sagt, „anormalen Verhaltens der Bromderivate der Kohlenwasserstoffe zur alkoholischen Alkalienlauge“ benutzt, sind in recht unbestimmter Form gemacht und, wie es scheint, den Annahmen von Couturier ähnlich.

Sie stützen sich auf folgende Zulassungen: Favorsky nimmt das einfache Abspalten von Bromatomen aus den Polybromiden und eine scheinbare Reduction der monobromsubstituirten Acetylene, wie des Bromallylens an. Auf solche Weise erscheint er als Anhänger der neuen Ansichten, ohne dabei die theoretischen Annahmen von Nef, welche aus zufällig beobachteten Thatsachen gezogen wurden, noch meine Annahmen,

---

[1]) Ann. Chem. **296**, 267. [2]) Das. **308**, 264.
[3]) Centralbl. **1892**, II, 737.
[4]) Jahresbericht d. Chemie **1864**, 1874.

die von mir in der vorhergegangenen Mittheilung gemacht wurden, zu theilen.

Indem ich die theoretische Seite dieser Frage berühre, kann ich nicht umhin, sowohl auf die Annahmen von Nef, als auch auf die Erklärung von Favorsky näher einzugehen, weil sie meine Arbeit nahe berühren.

Mir schienen sowohl damals als auch jetzt die Grundanschauungen von Nef zu hypothetisch und die Erklärung der von ihm untersuchten Fälle als auch die Erörterung der bekannten Thatsachen zu tendenziös.

Bekanntlich nimmt Nef die Existenz von Verbindungen mit freier Affinität an, für das Urbild derselben hält er das Kohlenoxyd ⁼C⁼O.

Zur Bestätigung dieses Grundsatzes versucht er andere ähnliche Verbindungen zu finden, was ihm aber wesentlich nicht gelingt, da er sie gezwungener Maassen nur im Momente des Entstehens annehmen kann.

Diese Grundannahme ergänzt Nef noch durch eine ganze Reihe anderer Hypothesen, so über die Dissociation, das Entstehungsmoment u. s. w.

Als logische Folge solcher Anschauung erscheint Nef bei fast allen Synthesen der ganzen gegenwärtigen organischen Chemie die ephemere Bildung von Methylen-Acetyliden-, Acetyliden-Verbindungen und anderen Derivate derselben, welche nicht nur sehr grosse Reactionsfähigkeit, sondern auch die Fähigkeit besitzen, ihrerseits die Dissociation anderer Moleküle hervorzurufen.

Ueber die theoretischen Erörterungen von Nef stellt, nach meiner am Ende des vorigen Jahres erschienenen Bemerkung, A. Michael (dies. Journ. 60, 471) einige durchaus richtige kritische Betrachtungen bezüglich des Phenyls- und Diphenylmethylens, Oxyphenyl-Acetoxylphenylmethylens an, welche die Seiten 237—285 der vierten Abhandlung Nef's[1]) umfassen, wobei er, nicht auf den Inhalt der Seiten 252—256 näher eingehend sagt: „Denn es handelt sich nur um seit lange wohlbekannte Thatsachen, denen keine Stütze zur Methylen-

[1]) Ann. Chem. 298, 202.

hypothese zu entnehmen ist" und die letzte Mittheilungen von Nef, die denselben Gegenstand behandelt, auslässt.

Die von Michael ausgelassenen Stellen scheinen mir ihrer Bedeutung wegen besonderer Berücksichtigung zu bedürfen, da sie die so wichtigen Synthesen, wie die Synthesen von Friedel und Crafts, Würtz und Fittig nahe berühren.

Die Annahme von Nef, dass das Kohlenoxyd wie eine Verbindung mit zwei freien Affinitäten functionirt, ist eine alte. Dieser alleinstehende Fall kann natürlich nicht als Basis für eine ganz besondere Theorie über die Verbindungen mit freien Affinitäten dienen, aus dem Grunde, weil das Molekulargewicht des Kohlenoxyds bei niederer Temperatur noch nicht bekannt ist, vielleicht stellt es z. B. bei gewisser Temperatur eine binäre Verbindung O=C=C=O vor, ähnlich wie viele andere organische und anorganische Verbindungen, die bei einer Temperatur in associirter, bei anderer in dissociirter Form vorkommen, wie das Jod, die Essigsäure und andere.

Wenn man auch wirklich das Kohlenoxyd als eine Verbindung mit freien Affinitäten annimmt, so kann es auf keinen Fall ohne thatsächliche Belege zur Anerkennung der Existenz selbständiger anderer, von niemand isolirter Methylenverbindungen dienen, um so weniger kann man aber diesen unbekannten Verbindungen bestimmte Eigenschaften zuschreiben und zu ihnen ohne Grund die allgemein bekannten Synthesen von Friedel und Crafts, Zincke, Baeyer, Claisen, Frankland, Würtz, Fittig, Perkin und andere zählen.

Gegenwärtig wird nach den zahlreichen Untersuchungen der Friedel'schen Schule, von Gustavson und seinen Schülern, Combes, Nencki und seinen Mitarbeitern, Kondakow, Perier, J. Boeseken, M. Konowalow, Kronberg und vieler anderer wohl kaum Jemand bestreiten, dass in der Synthese von Friedel und Crafts, so auch in vielen andern analogen Fällen die Doppelverbindungen eine Rolle spielen, welche sich mit Hülfe des Contactors mit dem einen oder anderen Körper bilden, mit andern Worten durch die Haloïdsalze von Aluminium, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Fluorbor, Magnesiumchlorid und Cadmiumchlorid (Kondakow), Platinchlorür, Quecksilbersalze (Kutscherow, K. A. Hofmann, Limar Bülmann, Denigès und andere), Haloïdverbindungen des Kupfers (Sandmeyer, Gatter-

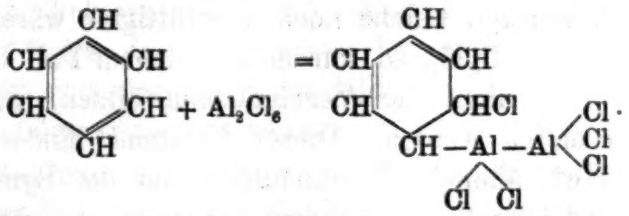
mann und andere) wird die Synthese nicht dadurch bewirkt, dass dieselben eine Dissociation hervorzurufen vermögen oder Nef's hypothetische Körper bilden, sondern sie gehen gerade umgekehrt Verbindungen mit den Körpern ein, mit welchen sie reagiren und erhöhen ihre Reactionsfähigkeit.

Gegenwärtig kann nur noch etwa davon die Rede sein, ob bei diesen Synthesen die von Gustavson gefundenen Verbindungen der Allgemeinformel

$$(C_nH_{2n-6})_3AlX_3 \qquad (C_nH_{2n-6})_3Al_2X_6$$

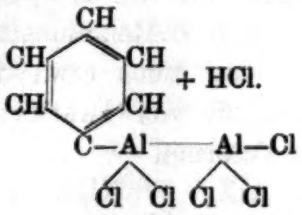
oder aber die hypothetische Verbindung $C_nH_{2n-7}Al_2X_5$, welche nach Friedel und Crafts, auch nach Ladenburg, Anschütz und anderen Forschern als die primären Ursachen der Synthesen gelten, eine Rolle spielen.

Man kann jetzt wohl darüber verhandeln, wie gross das Molekulargewicht solcher Verbindungen ist, ob derartige Verbindungen aus einem Produkt der primären Reaction mit dem Contactor und den Kohlenwasserstoffverbindungen besteht, und endlich, welche Constitution diese Verbindungen haben, aber die Rolle, welche sie in der Reaction von Friedel und Crafts spielen, zu bezweifeln und zu versuchen, die von fast allen Forschern anerkannten Grundsätze durch Zulassung unbekannter Verbindungen des Methylens zu ersetzen, wie es Nef thut, ist zum mindesten überflüssig. Seinerzeit sprach ich[1]) mich schon darüber aus und wies darauf hin, dass die Haloïdverbindungen des Aluminiums mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen und anderen Kohlenstoffverbindungen unbeständige directe Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, wie sie das Zinkchlorid mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen bildet, geben. Die Verbindungen werden beim Benzol, Toluol und Mesitylen z. B. folgende Constitution haben, wenn an der Reaction ein Molekül des Kohlenwasserstoffs Theil nimmt.



[1]) Diss.: Ueber die Synthese mittelst Zinkchlorid in der Fettreihe, S. 11—12.

Wenn von solchen Verbindungen sich Chlorwasserstoff abspaltet, so können sie die hypothetischen unbeständigen Verbindungen von Friedel und Crafts geben.



Daher widerspricht die Annahme einer rasch vorübergehenden Bildung derartiger, wahrscheinlich sehr unbeständiger Verbindungen nicht den genugsam bekannten Thatsachen.

Wenn aber bei einer solchen Reaction mehr als ein Molekül der aromatischen Kohlenwasserstoffe theilnehmen, so werden beständigere Verbindungen erhalten, wie sie von Gustavson und von Friedel isolirt wurden. Die Zusammensetzung einiger solcher Verbindungen wird wahrscheinlich durch die Allgemeinformel $(C_nH_{2n-6})_3X_3Al_2X_3(C_nH_{2n-6})_3$ ausgedrückt werden können, in ihr wird C_nH_{2n-6} das Benzol, Toluol und X = Cl, Br, J vorstellen. Gustavson schreibt bekanntlich solchen Verbindungen die Halbformel $(C_6H_6)_3AlCl_3$ zu, da aber ihr Molekulargewicht noch nicht bekannt ist, so wird die verdoppelte Formel wahrscheinlich ihren Bau richtiger ausdrücken. Dann würde die Zusammensetzung solcher Verbindungen ganz mit dem Molekulargewicht der Haloïdsalze des Aluminiums Al_2X_6 von Friedel und Crafts[1]), ebenso auch mit der von Gustavson untersuchten Verbindung des Mesitylens

$$(C_{10}H_{14})_3Cl_3Al_2Cl_3(C_{10}H_{14})_{14}$$

übereinstimmen. Wenn in den Synthesen von Friedel und Crafts noch weitere Zerfallsprodukte solcher Verbindungen theilnehmen würden, welche noch ungesättigter wären als das Benzol, wie z. B. C_6H_4, so würden in solchem Fall bei diesen Synthesen sich nicht die Verbindungen bilden, welche gewöhnlich erhalten werden. Dieser Umstand hinderte wahrscheinlich Nef, ähnliche Verbindungen bei der Synthese von Friedel und Crafts anzunehmen, aber er lässt die Bildung

[1]) Compt. rend. **106**, 1764.

ähnlicher Verbindungen in den Synthesen von Fittig und Wurtz zu.

Dabei zwingt aber die Aehnlichkeit der letzteren Synthesen mit den Synthesen von Friedel und Crafts, worauf ich in den oben angeführten Abhandlungen hingewiesen habe, anzunehmen, dass auch dort ohne Zweifel die zeitweilige Bildung ähnlicher, d. h. associirter Verbindungen vor sich geht. Für solche hielt ich und halte ich auch jetzt die blauen Natriumverbin dungen welche ich schon 1894 als Primärprodukte der Natriumwirkung auf die organischen Haloïdverbindungen ansah, ihren Eigenschaften nach sind sie sowohl den zinkorganischen als auch dem Aluminium und anderen derartigen Verbindungen ähnlich; ich wies darauf hin, dass sie in der Synthese von Wurtz und Fittig ähnlich den zinkorganischen Verbindungen Frankland's, Duppa's oder den Aluminiumverbindungen Friedel's und Crafts eine Rolle spielen, und dass sie an den Isomerisationsvorgängen Antheil nehmen u. s. w.

Jetzt haben auf diese Verbindungen auch andere Forscher ihre Aufmerksamkeit gelenkt, so z. B. Nef, Weiler und andere. In meinem Laboratorium haben sich mit der Untersuchung derartiger Natriumverbindungen Skworzow und Levites beschäftigt; jetzt setze ich die Untersuchungen derselben selbst weiter fort.

Ungeachtet der oben angeführten unbestreitbaren Thatsachen lässt Nef für die Erklärung der Synthese von Friedel und Crafts die Bildung von Methylenderivaten und nascirenden Olefinen zu. Aber eine derartige hypothetische Erklärung ist auch nicht experimentell bestätigt.

Aus den Untersuchungen von Gustavson z. B. ist bekannt, dass sich weder CH_3X noch das CH_4 unter Einwirkung der Haloïdsalze des Aluminiums bei einer Temperatur von 150°—180° verändern, d. h. sie bilden im gegebenen Fall kein Methylen oder seine Polymeren.

Die Bildung von Olefinen aus Haloïdanhydriden der Fettreihe unter Einwirkung der Haloïdsalze des Aluminiums, welche von Gustavson, dann von Kohnlein und später noch von Mauneyrat bewiesen wurden, gestatten noch nicht, von einer

besonderen grossen Reactionsfähigkeit der sich bei dieser Gelegenheit bildenden Olefine im Vergleich mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu sprechen, da es bekannt ist, worauf auch A. Michael in oben angeführter Mittheilung hinwies, dass überhaupt die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Entstehungsmomente nicht zu Additionsreactionen und auch nicht zur Polymerisation befähigt sind.

Die besondere Reactionsfähigkeit der sich bildenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart der Haloïdsalze des Aluminiums oder Zinkchlorids oder anderer ähnlicher Salze hängt nicht davon ab, dass sie hier sich im Entstehungszustande befinden, sondern dass sie Doppelverbindungen mit den genannten Salzen, z. B. mit dem Aluminiumchlorid $C_4H_8AlX_3$ (nach Gustavson), mit dem Zinkchlorid (nach Kondakow), mit den Quecksilbersalzen (nach Kutscherow), mit dem Platinchlorür (Zeise, Birnbaum), mit den Kupferhaloïden (Sandmeyer, Gattermann) geben. Mit anderen Worten, auch hier spielen die erste Rolle die associirten Moleküle.[1])

Daher berechtigen die von Nef angeführten Analogien ihn nicht zu seiner Annahme und bestätigen auch nicht seine Erklärung.

Eher konnte Nef zur Unterstützung seiner Annahmen über die Reactionsfähigkeit nascirender ungesättigter Kohlenwasserstoffe auf die noch wenig bekannten Fälle der Polymerisation des Acetylens in Styrol (Berthelot) oder des Aethylens und Acetylen in Divinyl (Berthelot) hinweisen.

Aber auch hier spricht gegen die Annahme von Nef, dass einige der angeführten Fälle der Synthese sich den pyrogenetischen nähern und die anderen zweifellos auf Kosten der associirten Verbindungen vor sich gehen.

Was endlich die von Nef angeführten Fälle der Bildung völlig gleicher Verbindungen, sowohl aus den Propyl-, als aus

---

[1]) Bemerkung: Trotz alledem dürfen wir den Umstand nicht vergessen, dass wir wenig darüber wissen, was die von Gustavson entdeckten Verbindungen vorstellen ($C_4H_8AlX_3$), da bestimmte Verbindungen bei der Zerlegung derselben nicht erhalten wurden, wenig ist über ihr Molekulargewicht, verhältnissmässig wenig ist auch nach den Untersuchungen von Petierer und Boesecken über ihr Verhalten zu verschiedenen anderen Verbindungen bekannt.

den Isopropyl-Haloïdanhydriden mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Friedel und Crafts oder aus den Isobutyl- und tertiären Butylhaloïdanhydriden bei derselben Methode anbelangt, welche seine Annahme bestätigen sollen und welche nach seiner Meinung „nur" durch vorherige Dissociation der angeführten Haloïdanhydride in nascirende Olefine, die dann die aromatischen Kohlenwasserstoffe addiren, entstanden sind, so haben diese Fälle ihre Bedeutung nach den Untersuchungen von Genvresse[1]) und M. Konowalow[2]) verloren.

Zur endgültigen Widerlegung der Erklärung von Nef bleiben noch die Beziehungen fertiger Propyl-, Isobutyl- und Isoamylderivate des Benzols zu den Haloïdsalzen des Aluminiums zu prüfen, und ich zweifle nicht, dass dabei Isomerisationsprodukte des ersteren, d. h. Isopropyl-, tertiäre Butyl- und tertiäre Amylderivate erhalten werden.

Die Hypothese von Nef über die Methylenverbindung hat eine geringe factische Basis auch da, wo das Verhalten verschiedener Haloïdderivate der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur alkoholischen Kalilauge, zu den Alkoholaten, zu den Salzen organischer Säuren, zum Zink u. s. w. untersucht wurde und auch in den Fällen, welche in naher Beziehung zum experimentellen Theil meiner gegenwärtigen Arbeit stehen.

Nef[3]), seinem Methylenprobleme treu, hat von seinem Standpunkte aus folgerichtig noch ausser Acetylen das Acetyliden und seine Derivate von folgendem Bau $CH_2{=}C{=}$ angenommen. Von den vorausgesetzten Zulassungen ausgehend, erklärt er sehr glatt, manchmal aber nicht mit streng festgestellten Thatsachen rechnend, alle Umwandlungen der ungesättigten und gesättigten Polyhaloïdverbindungen, einschliesslich der Fettreihe und aromatischen Radicale.

Von seinem Standpunkte aus betrachtete er sie als Zerlegungsprodukte der Perhaloïdverbindungen des Aethylens $CX_2{=}CX_2$, d. h. der Brom-, Jod- oder gemischten Bromjodverbindungen des Aethylens, des phenylirten Aethylens, der Haloïd-

[1]) Bull. soc. chim. (3) **9**, 225.
[2]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 206; **27**, 456; **30**, 1031—1036.
[3]) Ann. Chem. **298**, 332—370; **308**, 264—333.

verbindungen des Acetylens und des phenylirten Acetylens, der Haloïdverbindungen einiger Glieder der Methanreihe u. s. w.

Solche Verallgemeinerungen von Nef tragen einen hypothetischen Charakter, man muss sie zu den irrigen zählen, welche das Resultat voreingenommener Ideen und unrichtige Erklärungen factischer Beobachtungen vorstellen. Wir wollen versuchen, letzteres zu bestätigen.

Von den ungesättigten und gesättigten Polyhaloïdverbindungen, unabhängig davon, ob sie zu der Fettreihe oder aromatischen Reihe gehören, ist die Gesetzmässigkeit bekannt, dass ihre Beständigkeit von den Chlorverbindungen zu den Jodverbindungen abnimmt. Daher zersetzen sich letztere leicht beim Stehen oder beim Erwärmen oder auch beim Behandeln mit wenig energisch wirkenden Mitteln unter Abscheidung von freiem Jod oder Jodwasserstoff. Als Beispiel weise ich auf die Zersetzbarkeit des Propylenjodids bei der Destillation in Jod und Propylen hin.

Es war zu erwarten, dass die Haloïdverbindungen überhaupt und die Jodverbindungen im Besonderen unter Ausscheidung der Jodatome durch energische Agentien wie alkoholische Laugen, Alkoholate, Phenolate, Salze organischer Säuren u. s. w. leicht zerlegt werden, aber es ist dieses, wenn ich mich nicht irre, gar nicht beobachtet worden, es sind nur unter diesen Bedingungen Abspaltungen von Jodwasserstoff bekannt. Die Beziehung der Haloïdverbindungen zu den Metallen ist etwas von dem Verhalten der oben angeführten Reagentien verschieden und besteht in der Abspaltung der Haloïdatome.

Was das Verhalten der Brom- und Chlorverbindungen zu den oben aufgezählten Reagentien anbelangt, so sind weder Fälle von leichtem Abscheiden oder Abspalten der Haloïde durch diese Reagentien, noch willkürliche Abspaltung der Haloïdatome von denselben bekannt; stets schieden sich von derartigen Haloïdverbindungen die Haloïdwasserstoffsäuren ab.

In letzter Zeit lassen aber einige Forscher wie Couturier, Solonina, Wallach, Nef, Favorsky eine direkte Abspaltung von Brom aus einigen Dibromverbindungen bei der Einwirkung von Alkoholate und Phenolaten zu. Auf Grund dieser verhältnissmässig noch nicht genügend untersuchten und zweifelhaften Fälle begannen einige der oben ange-

führten Forscher über das anormale Verhalten der alkoholischen Laugen, Alkoholate und Phenolate überhaupt zu den Polyhaloïdverbindungen zu sprechen. Als es aber mir zu zeigen gelang, dass z. B. einer der anormalen Fälle thatsächlich nichts derartiges, sondern nur ein Beispiel scheinbaren Abspaltens zweier Haloïdatome vorstellt, so mussten alle obigen Fälle nochmals untersucht werden. Die von mir beim Zerlegen des Tetramethyläthylenchlorids durch alkoholische Kalilauge erhaltenen Thatsachen nöthigten mich, einige Erwägungen auszusprechen, welche ich zu ergänzen für nothwendig halte.

Aus der Erörterung der existirenden Angaben ist zweifellos ersichtlich, dass bei den Polyhaloïdverbindungen, welche Haloïdmoleküle bei den benachbarten Kohlenwasserstoffatomen enthalten, durch die Einwirkung von Licht, Wärme, Elektricität, starken Säuren ein Molekül des Haloïds und durch Einwirkung von Laugen nur Haloïdwasserstoffsäuren abgespalten werden können. Die Polybromverbindungen scheinen dazu sehr wenig geneigt zu sein, die Polychlorverbindungen noch weniger oder eigentlich gar nicht. Die Ursache solcher nicht gleichmässiger Beziehungen verschiedener Polyhaloïdverbindungen muss man einerseits in ihren Eigenschaften selbst, andererseits im Besonderen in den Eigenschaften der einwirkenden Alkalien, wie z. B. alkoholischen Laugen, suchen. Die alkoholische Lauge, welche mit den Polyhaloïdverbindungen in Wechselwirkung tritt, kann, wie wir aus dem angesammelten Thatsachenmaterial wissen, eine ganze Reihe recht complicirter Wirkungen erzeugen, welche von ihrer Stärke oder anderen Eigenschaften abhängen. Seiner Zusammensetzung nach stellt die alkoholische Alkalilösung zweifellos ein recht complicirtes Gemisch vor, welches in der Lösung das Alkali, eine Verbindung des Alkali mit einer gewissen Zahl Mol. Alkohol $nKHO$, mC_2H_6O, sowie gelöstes Alkoholat, welches theilweise ebenfalls mit Alkoholmolekülen verbunden ist nC_2H_5KO, mC_2H_6O enthält.

Die Wirkung der alkoholischen Alkalilösungen, welche ein derartiges complicirtes Gemisch vorstellen, bestehen bei dem Bearbeiten verschiedener organischer Verbindungen, im Besonderen der haloïdhaltigen darin, dass sie von den letzteren

Haloïdwasserstoffsäure abspalten, ein oder mehrere Atome des Haloïds durch Aethoxylgruppen ersetzen, die Addition eines oder mehrerer Mol. Alkohol zu den verschiedenen gesättigten und ungesättigten organischen Verbindungen begünstigen, Condensationen hervorrufen oder richtiger in einem Fall Polymerisation, im anderen Condensation verschiedener organischer Verbindungen, Reduktion und Oxydation bewirken, Isomerisation hervorrufen, das Spalten der ungesättigten Verbindungen am Orte der vielfachen Bindungen oder an der Stelle, wo sich die elektro-negativen Gruppen befinden, bewirken, durch Verseifung u. s. w., und endlich zerfallen sie selbst, wenn die Reaction durch Erwärmen bis auf 200° ausgeführt wird, zu Aethylen, von dem das Auftreten brennbarer Gase abhängt, zu Aldehyden und Säuren.

Eine oder mehrere von den obigen Eigenschaften der alkoholischen Kalilauge treten bei der Bearbeitung derselben mit Haloïd- oder Polyhaloïdverbindungen, sowohl der gesättigten als auch uugesättigten, der Fett- und aromatischen Reihe, in Wirkung.

An der Hand dieser Erwägung werde ich versuchen, einige Angaben von Nef zu betrachten. Beim Zerlegen des Perbromäthylens mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholat bei 70°—80° erhielt Nef 1. Bromessigsäureester, 2. Asymmetrischen Dibromvinyläther, 3. Tribromvinyläther, 4. Aldehydharze. Das zweite von diesen Produkten giebt mit denselben Reagentien in der Kälte (gewöhnliche Temperatur) Bromessigsäure und beim Erwärmen Aethoxyessigsäure oder den Ester derselben. Das Entstehen dieser Verbindungen geht nach der Meinung von Nef so vor sich, dass zuerst das Brommolekül von ein und demselben Kohlenwasserstoff abgespalten wird; nachdem es reactionsfähiges Dibromacetyliden gebildet hat, addirt es Alkohol und giebt Dibromvinyläther.

Auf die Ergebnisse von Nef selbst, dann auf die Untersuchungen von Geuther und Fischer[1]), Geuther und Brockhoff[2]) über die Zerlegung des Perchloräthylens basirend und endlich den oben angeführten Schlusssätzen folgend, kann man sich den Verlauf dieser Reaction einfacher vorstellen.

---

[1]) Jahresb. d. Chem. **1864**, 314. [2]) Das. **1873**, 316.

Zuerst functioniren sowohl das Perchlor- als auch das Perbromäthylen wie ungesättigte Verbindungen, addiren ein Mol. Alkohol und geben einen Aether[1]).

Das Mol. Alkohol, welches addirt wird, wird von der Doppelverbindung des Aetzalkalis oder des Alkoholats mit dem Alkohol ($nKHOmC_2H_6O$, $nC_2H_5KOmC_2H_6O$) entnommen, welche oben erwähnt wurden, d. h. hier geht etwas Aehnliches vor sich, wie man es bei der Hydratation vermittelst verdünnter Säuren und Aetzalkalien beobachtet; wie hier der Alkohol, so wird dort das Wasser von den Säurehydraten $nHXmH_2O$ und Aetzalkalihydraten $nKHOmH_2O$ genommen.

Darauf wird von dem gebildeten Aether der Bromwasserstoff unter Bildung ungesättigter Verbindungen abgespalten,

$$CBr_2 = C\begin{matrix}Br\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Hierbei erleidet das Bromatom, welches neben der Aethoxylgruppe steht, entweder eine wirkliche Reduktion durch die alkoholische Lauge oder es geht nur eine scheinbare Reduktion vor sich, welche eigentlich das Resultat der Addition eines weiteren Mol. Alkohol vorstellt, wobei dann der Zerfall zu den Elementen des Unterbromigsäuräthylester nach der Gleichung

$$C_2H_5OCB_2-C\begin{matrix}H\\Br\\OC_2H_5\end{matrix} = C_2H_5OBr + CBr_2=C\begin{matrix}H\\OC_2H_5\end{matrix}$$

erfolgt.

Der Ester der unterbromigen Säure zerfällt darauf in Bromwasserstoff und Essigsäurealdehyd, welcher sich in das Harz umwandelt. Die zweite Verbindung reagirt ohne weiteren Austritt von Bromwasserstoff oder spaltet denselben von vornherein ab, wie auch Nef annimmt, und geht endlich durch den Bromessigsäureester in den Aethoxyessigsäureester über. Mit solcher Erklärung scheint die Bildung des Dibromvinyläthers, bei der Zerlegung des Acetylendibromids mit alkoholischer Kalilauge zuerst constatirt von Sabanejeff[2]), später

[1]) Ebenso reagiren $HONO_2$, H_2SO_4 und andere.

[2]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. 17, 171.

von Nef[1]) controllirt, und die Bildung des Dijodacetyliden aus dem Acetylendijodid, gefunden von Nef[2]) nicht vereinbar.

Dieser Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer und kann nur dann anerkannt werden, wenn die Hypothese der Methylen- und Acetylidenverbindungen richtig ist.

Da aber die Existenz solcher Verbindungen, welche Nef als gut charakterisirt und von ihm isolirt annimmt, sehr zweifelhaft ist, weil Nef die Acetylidenverbindungen von den Acetylenverbindungen nur durch ihre Giftigkeit und durch ihren schrecklichen Geruch unterscheidet, nach ihrer gewaltigen und ungewöhnlichen Reactionsfähigkeit im Verhältniss zu den Acetylenverbindungen, d. h. nur nach solchen Kennzeichen, welche man bei der Abwesenheit gewichtiger Beweise nicht für wesentlich halten kann und welche weder als Beweis für den Bau solcher Verbindungen, noch als Kriterium für die anderen Eigenschaften dienen können, so muss man annehmen, dass diese sogenannten Acetylidenverbindungen entweder unbekannte Stereoisomere des Acetylens oder seiner Polymeren sind, ähnlich den Polymeren des Vinylbromids, oder sie sind echte Acetylenverbindungen, welche Beimengungen irgend welcher Art enthalten, die ihre Eigenschaften so stark verändern.

Was die Bildung des Dibromvinyläthers aus dem Acetylendibromid anlangt, wenn er sich nicht auf Kosten irgend welcher Beimengungen bildet, so denke ich, dass er aus dem Tribromäthylen stammt. Dieses bildet sich nicht nur durch Addition des aus dem Acetylendibromid abgespaltenen Broms zum entstandenen Bromacetyliden, wie Nef glaubt, sondern auch durch die polymerisirende Einwirkung der Aetzalkalien, nämlich auf folgende Weise. Zuerst entsteht aus dem Acetylendibromid auf gewöhnliche Art Monobromacetylen, nicht Bromacetyliden, wie Nef sagt, darauf bindet es 1 Mol. Acetylendibromid und giebt folgende Verbindung[3]):

$$CBr{\equiv}CH + CHBr{=}CHBr = \begin{matrix} CBr{=}CH \\ | \quad\quad | \\ CH \quad Br. \\ \| \\ CHBr \end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. 298, 338. [2]) Das. S. 341.

[3]) Hier wird dasselbe beobachtet, wie bei der Addition des Aethylens zum Acetylen.

Diese zerfällt dann zu Acetylen und Tribromäthylen: $CH{\equiv}CH + CBr_2{=}CHBr$; aus letzterem ist dann die Entstehung des Dibromvinyläthers nicht mehr schwer zu erklären. Ganz ebenso verläuft, wie ich glaube, auch die Reaction bei dem Dijodacetylen (oder Dijodacetyliden nach Nef), d. h. anfangs entsteht nämlich Trijodäthylen, das in Dijodacetylen übergeht; dieses seinerseits entsteht, wie Nef annimmt, aus dem Tetrajodäthylen im Licht unter Ausscheidung von Jod, durch Zersetzen desselben mit alkoholischer Kalilauge, durch Alkoholate, aus dem Acetylensilber durch Einwirkung auf dasselbe mit Jod. Die Produkte, die sich beim Bearbeiten des Tetrajodäthylens und Dijodacetylens oder ihrer gemischten Haloïdderivate bilden, erklären sich ebenso einfach wie bei den oben beobachteten Fällen.

Bezüglich der Oxydation des sogenannten Dijodacetylidens von Nef oder nach unserer Auffassung des Dijodacetylens durch verschiedene Oxydationsmittel zu Kohlenoxyd und Tetrajodäthylen, so sind sie entweder das Ergebnis einer einfachen Ausscheidung von Jod durch die Oxydationsmittel oder einer Polymerisation zweier Moleküle unter weiterer Oxydation dieses neuen Produkts zu Kohlenoxyd und Tetrajodäthylen.

$$CJ{\equiv}CJ + CJ{\equiv}CJ = C\begin{matrix}J\\J\end{matrix}{=}C\begin{matrix}J\\C{\equiv}CJ\end{matrix}.$$

$$C\begin{matrix}J\\J\end{matrix}{=}C\begin{matrix}J\\C{\equiv}CJ\end{matrix} + O_2 = C\begin{matrix}J\\J\end{matrix}{=}C\begin{matrix}J\\J\end{matrix} + CO{=}CO.$$

Auf solche Weise hat die Untersuchung der Thatsachen genügend den von mir ausgesprochenen Zweifel bezüglich der Existenz der sogenannten Acetylidenverbindungen bestätigt; da bei Nef weitere überzeugende Beweise fehlen, so entbehrt sein ganzes Problem in Betreff des Methylens und Acetylidens wissenschaftlicher Bedeutung.

Ebenso wenig Wahrscheinlichkeit hat auch die Annahme von Nef und die der oben genannten Forscher über die Abspaltung zweier Atome der Haloïde Brom und Jod, welche sich bei demselben Kohlenstoffatom oder bei dem benachbarten Kohlenstoff befinden, obgleich sie für die Jodverbindungen besonders unter gegebenen Bedingungen denkbarer und eher möglich ist.

Die Schlüsse, welche sich selbst aus der Prüfung der Arbeiten Nef's entwickeln, werden, wie es zu erwarten war, durch die weiteren Arbeiten Nef's „Ueber das Phenylacetylen, seine Salze und seine Halogensubstitutionsprodukte" bestätigt, wo er gleich auf der ersten Seite schreibt: „Ich habe damals (d. h. in den oben untersuchten Fällen) auf Grund des in der Litteratur beschriebenen Verhaltens des Jodallylens, Jodphenylacetylens und einiger von Lespieux dargestellten Allenderivate, in einer Anmerkung die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Körper, sowie auch die Salze der monoalkylirten Acetylene als Derivate des Acetylidens $H_2C{=}C$, anzusehen seien. Die weitere Untersuchung hat aber gezeigt, dass alle diese Substanzen wirklich Derivate des Acetylens sind".

Hier finden wir ohne Zweifel den Beweis dafür, dass das Chlor-, Brom- und Jodphenylacetylen mit alkoholischer Kalilauge, mit Natriumalkoholat und mit essigsauren Salzen nach oben angeführtem Schema reagiren, d. h. sie addiren zuerst 1 Mol. Alkohol. Eine solche Addition geht besonders leicht bei den Chlorverbindungen wie $C_6H_5C{\equiv}CCl$ vor sich.

Die auf solche Weise gebildeten Additionsprodukte spalten in einem Falle Haloïdwasserstoffsäure, im anderen die Ester der unterchlorigen Säure ab. (Ganz Analoges geht auch beim Bearbeiten derselben mit essigsauren Salzen vor sich.) Darauf erwähnt Nef noch die Beziehung der Polyhaloïdverbindungen des Methans und besonders der Monohaloïdäther der gesättigten Reihe zur alkoholischen Lauge. Das Verhalten der Tetrahaloïd- und Trihaloïdderivate des Methans zur alkoholischen Lauge, zu Natriumäthylat und anderen Reagentien, wie H_2SO_4, H_2O und Alkohol, untersuchend, kommt Nef zur Folgerung der Existenz der Methylenderivate im Momente des Entstehens und die Grundursache der Entstehung solcher Verbindungen suchend, lässt er zu, dass in den Tetrachlor-, Brom- und Jodverbindungen ein Atom des Haloïds wie ein dreiwerthiges Element functionirt und 1 Mol. eines anderen Elements addirt, z. B. Alkohol, Wasser u. s. w. Dann spalten sie einen Ester der unterchlorigen Säure ab und geben scheinbar Reduktionsprodukte.

$$Cl_3-C-Cl\begin{matrix}H\\OC_2H_5\end{matrix} = ClOC_2H_5 + Cl_3C-H.$$

Die Möglichkeit einer Bildung solcher associirter Verbindungen aus CCl_4 und $CHCl_3$ völlig anerkennend, weil Analoges bekannt ist, ist es einfacher, dieselbe als das Ergebniss einer einfachen Substitution anzusehen, bei welcher das Haloïdatom durch den Wasserstoff des Alkohols unter Bildung von CHX_3 und den Aethern der unterchlorigen Säure ersetzt wird.

Dies wird durch die Bildung der Orthokohlensäureäther aus dem Tetrachlormethan bestätigt, so dass hier das Haloïd, wie schon lange allgemein angenommen, durch die Aethoxylgruppe substituirt wird. Aehnliche Substitution der Haloïde geht in solchen Verbindungen auch durch andere Gruppen vor sich, z. B. durch HSO_4, Hydroxylgruppen, mit einem Worte durch X, wobei dieses $X = OSO_2OH$, OH, OC_2H_5 u. s. w.

Daher giebt CCl_4 mit concentrirter Schwefelsäure Phosgen, die primäre Phase der Reaction besteht auf Grund der Untersuchungen von Sueur und Reboul in einfacher Substitution:

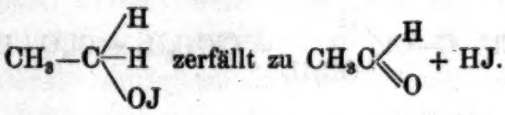
$$CCl_4 + 2H_2SO_4 = CCl_2\begin{matrix}OSO_2OH\\OSO_2OH\end{matrix} + 2HCl.$$

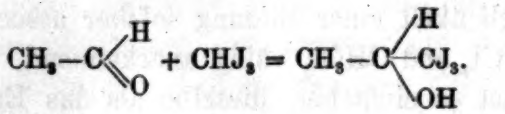
Darauf zerfällt eine solche Verbindung zu Phosgen CCl_2O und

$$O\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}.$$

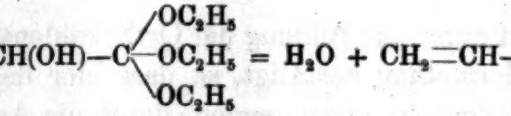
Dass in diesen Fällen eine einfache Substitution stattfindet, aber nicht eine Bildung unbekannter Methylenderivate, beweist z. B. die Bildung von Methylenjodid zusammen mit Acryl- und α-Aethoxypropionsäure aus dem Jodoform beim Bearbeiten desselben mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung, was nach Nef „sehr schwer zu erklären" ist. Dieser Fall erklärt sich meiner Auffassung nach auf folgende Weise:

I. $$CHJ_3 + C_2H_5OH = CH_2J_2 + CH_3-C\begin{matrix}H\\H\\OJ\end{matrix}.$$

II.  zerfällt zu + HJ.

III. 

IV. $CH_3—CH(OH)—CJ_3 + 3HOC_2H_5 = CH_3CH(OH)C(OC_2H_5)_3 + 3HJ.$

V. 

Darauf wird dieser Aether zu Acrylsäure verseift. Diese letztere addirt unter diesen Versuchsbedingungen 1 Mol. Alkohol und giebt α-Aethoxyproprionsäure.

VI. $CH_2=CH—COHO + HOC_2H_5 = CH_3—CH(OC_2H_5)COHO.$

Da aber bekanntlich die Acrylsäure, andere Moleküle addirend, in den meisten Fällen β-Derivate giebt, so bei der Addition von Alkohol β-Aethoxypropionsäure, so muss man annehmen, dass an der Bildung der α-Aethoxypropionsäure entweder der Orthoäther oder die Acrylsäure oder die Milchsäure theilnehmen, welche unter gegebenen Bedingungen sich esterificiren.

$$CH_3CH(OH)—COHO + HOC_2H_5 = CH_3CH(OC_2H_5)COHO + H_2O.$$

Nicht auf die Einzelheiten einer der zuletzt erschienenen Mittheilungen von Nef eingehend (Ann. Chem. 309, 126), welche sich auf die Dissociation der Ester der Salpetersäure, Schwefelsäure und Haloïdwasserstoffsäuren bezieht, nachdem alle in ihr angeführten Thatsachen von oben angeführtem Standpunkte untersucht sind, fand ich keinen einzigen Fall, welcher die Ansicht von Nef bestätigt oder nicht durch die oben angeführte Annahme erklärt werden könnte. Daher ist Nef's Annahme einer Existenz des Aethylidens und seiner Derivate, welche nach seiner Auffassung an einigen Reactionen theilnehmen, ebenso hypothetisch, wie die Anerkennung von Methylen- und Acetylidenverbindungen. Das Bestreben, die Entstehungsursachen der Aether bei der Zerlegung der Haloïdanhydride durch die Addition von Alkohol zu den nicht

existirenden Aethylidenverbindungen zu erklären, ist eine willkürliche Hypothese, die keinerlei Vorzüge vor längst bekannten Anschauungen über die Bildung solcher Verbindungen durch einfache Substitution hat.

Zur Untersuchung der theoretischen Erwägungen von Favorsky zurückkehrend, welcher wie Couturier und theilweise auch Nef die einfache Abspaltung der Haloïde aus den Polyhaloïdverbindungen mit dem Haloïd bei den benachbarten Kohlenstoffatomen annimmt, muss ich zuerst darauf hinweisen, dass solche Zulassung weder durch längst bekannte Thatsachen, noch durch Thatsachen, die von Favorsky oder anderen Forschern oder von mir gefunden sind, berechtigt ist. Favorsky sieht eine Bestätigung seiner Ansicht über die directe Abspaltung zweier Haloïdatome darin, dass Baumann[1]) und Semenow[2]) bei der Zerlegung des Aethylenjodids mit alkoholischer Lauge ausschliesslich Aethylen gefunden haben.

Aber Couturier[3]), Solonina[4]) und ich gewannen aus dem Tetramethyläthylenbromid Tetramethyläthylen. Dabei ist aus den Untersuchungen von Baumann[5]) und Regnault[6]) bekannt, dass dasselbe Aethylenjodid auch Vinyljodid giebt. Dann folgt aus meinen früheren Untersuchungen und ebenso aus dem oben Angeführten, dass sich sowohl das Tetramethyläthylenchlorid, als auch -bromid zu den alkoholischen Aetzalkalienlösungen normal verhalten, d. h. sie spalten Haloïdwasserstoffsäuren ab und gehen in Diisopropenyl über.

Aus diesem Grunde glaube ich, dass die Annahme einer einfachen Abspaltung des Haloïdatoms, wie es Couturier und auch Favorsky annehmen, in den von ihnen angeführten Fällen nicht begründet oder zum mindesten verfrüht ist. Diese Fälle stellen nur eine scheinbare Abspaltung von Haloïdatomen vor, wie man es aus den Beispielen der Bildung des Aethylens aus dem Aethylenjodid, sowie des Tetramethyläthylens aus dem Tetramethyläthylenchlorid und dem Bromid

[1]) Ann. Chem. **163**, 318.
[2]) Jahresber. d. Chem. **1864**, S. 483.
[3]) Ann. Chim. (6) **24**, 446.
[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 832.
[5]) Ann. Chem. **163**, 320.
[6]) Ann. Chem. **15**, 69.

des Tetramethyläthylens ersehen kann, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird.

I.

1. $CH_2J-CH_2J = HJ + CH_2{=}CHJ.$

2. $CH_2{=}CHJ + HOC_2H_5 = CH_2(OC_2H_5)-CH_2J.$

3. $CH_2(OC_2H_5)-CH_2J = C_2H_5OJ + CH_2{=}CH_2$

4. $C_2H_5OJ = CH_3C(=O)H + HJ.$

II.

1. $(CH_3)_2CBr-CBr(CH_3)_2 = HBr + (CH_3)_2CBr-C(=CH_2)CH_3.$

2. $(CH_3)_2CBr-C(=CH_2)CH_3 + HOC_2H_5$ [1]) $= (CH_3)_2CBr-C(CH_3)(OC_2H_5)CH_3.$

3. $(CH_3)_2CBr-C(CH_3)(OC_2H_5)CH_3 = BrOC_2H_5 + (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2.$

Nach der Vorstellung von Favorsky entsteht darauf durch einfaches Abspalten von 4 Atomen Brom aus $CHBr_2-CHBr_2$ zum grössten Theil Acetylen, aus $CH_3CBr_2CBr_2H$ Allylen, aus $CH_3CBr_2CBr_2CH_3$ Dimethylacetylen und aus $CH_3CH_2CBr_2CBr_2CH_3$ Methyläthylacetylen. Diese Fälle sind von solchem Standpunkt aus nicht möglich, nicht nur aus oben angeführten Gründen, sondern auch aus folgenden Erwägungen. Von dem Acetylentetrachlorid ist z. B. bekannt, dass es durch die Einwirkung alkoholischer Laugen Aethylentrichlorid, und das Tetrabromid ausser Acetylen noch Monobromacetylen, wahrscheinlich auch noch intermediäre mehr bromirte Derivate giebt. Das Tetrabrombutan aus dem Dimethylacetylen spaltet bekanntlich Bromwasserstoff ab und giebt Dibromerythren und dabei noch dasselbe, welches aus dem Tetrabromerythren erhalten wird, d. h.

$$CH_2{=}CBr-CBr{=}CH_2.$$

---

[1]) Dieses ist das xy, welches ich in meiner ersten Abhandlung angab.

Die eben angeführten Facta und andere analoge in der von Favorsky selbst citirten Arbeit von Griner und Lespieu zeigen, dass die Bildung disubstituirter Acetylene aus den oben angeführten Tetrabromiden nur eine scheinbare Abspaltung zweier Moleküle Brom darstellt; in der Wirklichkeit kann diese Reaction durch folgende Gleichungsreihe ausgedrückt werden:

1. $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3 = HBr + CH_3.CBr_2.CBr{=}CH_2$.
2. $CH_3.CBr_2.CBr{=}CH_2 + HOC_2H_5 = CH_3CBr_2CBr(OC_2H_5)CH_3$.
3. $CH_3CBr_2CBr_2(OC_2H_5)CH_3CH_2CBr = CBrCH_3 + BrOC_2H_5$.

Wenn sich einmal solche ungesättigte Dibromide gebildet haben, so können sie, wie ich oben gezeigt habe, 1 Mol. Alkohol addirend haloïdsubstituirte Aether geben.

$$CH_3—CBrH—CBr(OC_2H_5)CH_3.$$

So reagiren natürlich auch die von Favorsky untersuchten Bromverbindungen des Allylens, Dimethylacetylens und Methyläthylacetylens. Sodann gehen solche gesättigte gebromte Aether unter Verlust der Bromwasserstoffelemente in tertiäre ungesättigte Bromäther über, spalten ihrerseits Bromwasserstoff unter Bildung von Aether mit tertiärer Lagerung der Aethoxylgruppe ab und reihen sich dann in die Verbindungen vom Allentypus ein. Andererseits wandeln sich solche Bromäther, nachdem sie die Elemente $BrOC_2H_5$ verloren haben, in Derivate der Acetylenkohlenwasserstoffe um. Diese Bromäther können durch Reduktion tertiäre Aether der Aethylenreihe liefern, welche leicht 1 Mol. Alkohol abgeben und wiederum Acetylenkohlenwasserstoffe bilden. Dieser Erklärung widerstreitet nicht, dass aus den ungesättigten Haloïdverbindungen mit den Aethern von analogem Bau keine Aether erhalten werden, sie stehen aber in voller Uebereinstimmung mit allen bis jetzt gut bekannten und gut untersuchten Thatsachen uach widersprechen sie gleichermassen nicht der Erwägung Favorsky's, welche er einst über die Isomerisation in der ungesättigten Kohlenwasserstoffreihe durch Einwirkung alkoholischer Alkalilauge aussprach, wenn man nur die Erwägungen, welche von ihm damals ausgesprochen wurden, entsprechend ergänzt.

Aus der Gesammtheit obiger kritischer Bemerkungen über

die Annahmen von Nef und Favorsky ist klar, dass die einfache Abspaltung des Haloïdmoleküls von Polyhaloïdverbindungen unter Einwirkung alkoholischer Alkalien für noch nicht genügend erwiesen anzusehen ist. Was die oben untersuchten Erwägungen Nef's, Couturier's und Favorsky's anbelangt, welche nur auf einzelne und dabei zweifelhafte Fälle basiren, so halte ich mich noch an meine Erklärung, die ich in meiner ersten Mittheilung gegeben habe und halte es für verfrüht, über ein anormales Verhalten der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe zur alkoholischen Alkalilauge zu sprechen, bevor noch nicht alle solche Fälle nach jeder Beziehung qualitativ und quantitativ untersucht sind. Diese Anomalie betrachte ich daher vorläufig als eine scheinbare; sie stellt nur die Endstufe der auf einander folgenden, in vielen Fällen noch nicht aufgeklärten Umwandlungen vor.

Zu der von mir früher gegebenen Erklärung zurückkehrend und auf Grund der oben untersuchten und von mir selbst bei der Zerlegung des Tetramethyläthylenchlorids und -bromids erhaltenen Thatsachen kann ich sie folgendermaassen formuliren.

Das Tetramethyläthylenchlorid und -bromid verlieren in der ersten Reactionsphase durch Einwirkung alkoholischer Alkalien ohne allen Zweifel 1 Mol. Haloïdwasserstoffsäure und geben ein ungesättigtes Monochlorid oder Monobromid. Diese Monohaloïdverbindungen addiren, wie früher angeführt, die Elemente xy, d. h. die Elemente des Alkohols geben gesättigte Chlor- oder Bromäther von folgendem Bau:

$$\begin{matrix} CH_3-C=CH_2 \\ | \\ CH_3-CBr-CH_3 \end{matrix} + HOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3-C(OC_2H_5)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CBr-CH_3 \end{matrix}.$$

Die Bildung von Tetramethyläthylen aus solchen Verbindungen kann in zweierlei Art (a u. b) erfolgen:

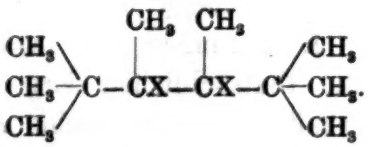
a) $$\begin{matrix} CH_3-C(OC_2H_5)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CX\text{———}CH_3 \end{matrix} = XOC_2H_5 + \begin{matrix} CH_3-C-CH_3 \\ \| \\ CH_3-C-CH_3 \end{matrix}.$$

b) $$\begin{matrix} CH_3-C(OC_2H_5)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CX\text{———}CH_3 \end{matrix} + H_2 = HX + \begin{matrix} CH_3-C(OC_2H_5)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{matrix}.$$

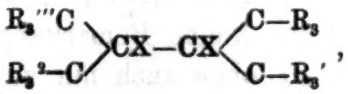
$$\begin{matrix} CH_3-C(OC_2H_5)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CH\text{———}CH_3 \end{matrix} = HOC_2H_5 + \begin{matrix} CH_3-C-CH_3 \\ \| \\ CH_3-C-CH_3 \end{matrix}.$$

Wenn die Abspaltung des zweiten Moleküls des Haloïdwasserstoffs von solchen ungesättigten Monohaloïdverbindungen, die sich in der ersten Reactionsphase gebildet haben, vor sich geht, so wird Diisopropenyl (Dimethyl 2, 3 Butadien 1, 3) beim Chlorid fast ganz glatt erhalten, welches, wie directe Versuche erwiesen, keine Isomerisation durch das alkoholische Alkali erleidet, sondern sich nur theilweise polymerisirt.

Durch die Feststellung dieser Thatsachen wird eine von mir früher ausgesprochene Erklärung in Betreff der Umwandlung der Derivate des Divinyls in das Olefin ausgeschlossen, übrigens bedarf sie noch einer weiteren Controlle. Es bleibt folglich jetzt noch zur Bestätigung der oben angeführten Erwägung die Beziehung des Dimethylisopropenylcarbinolchlorids und -bromids, ebenso die Haloïde der Cycloparaffine und Cycloolefine zu studiren; der Vollständigkeit halber werden hierzu auch noch solche Dihaloïdverbindungen gezählt, welche ihrem Baue nach noch weniger geneigt sein werden, die Haloïdwasserstoffsäuren durch alkoholische Laugen abzuspalten. Aus der Zahl solcher Dihaloïdverbindungen wird von mir jetzt die Verbindung vom Bau



ebenso auch die Dihaloïdverbindungen von folgender Allgemeinformel:



in welchen die Radicale R der fetten oder aromatischen Reihe angehören, studirt.

Bei der Ausführung des experimentellen Theils dieser Arbeit war mir Hr. Kanter behülflich, wofür ich ihm hier meinen Dank ausspreche.

Die Untersuchungen werden in angegebener Richtung weiter fortgeführt.

Dorpat (Jurjew), 8./21. October 1900.

Nachschrift.

Nachdem von mir die Doppelverbindungen der Olefine mit dem Zinkchlorid und darauf auch die Synthesen unter Einwirkung dieses Salzes in der Fettreihe entdeckt wurden, wies ich wiederholt auf die Aehnlichkeit dieser Doppelverbindungen mit anderen analogen Körpern, ebenso auch auf die Gleichheiten und Verschiedenheiten der erwähnten Synthese mit der von Friedel und Crafts hin.

Weiter behauptete ich auf Grund theoretischer Annahmen und experimenteller Ergebnisse, dass eine ganze Reihe von Umwandlungen, welche beim Bearbeiten der Alkohole nach Balard-Würtz-Étard vor sich gehen, ihre Entstehung der Bildung obiger Doppelverbindungen verdanken.

Ich will hierbei noch bemerken, dass zur Aufklärung der ersten Phase der Einwirkung des Zinkchlorids auf den Isoamyl- und Isobutylalkohol, ebenso auch zur Aufklärung der Reduktions- und Oxydationsvorgänge, welche bei der Reaction von Balard-Würtz vor sich gehen, von mir Hrn. J. Walther vor einigen Jahren vorgeschlagen wurde, unter bestimmten und streng beobachteten Bedingungen den Isoamylalkohol zu zerlegen. Obgleich die thatsächlichen Ergebnisse, welche von Herrn Walther erhalten wurden, meine Annahme ganz bestätigten, so mussten dennoch, bevor sie gedruckt werden konnten, einige Controllversuche gemacht werden. Unterdessen verliess Herr Walther mein Laboratorium und druckte in dies. Journ. 59, 41 eine kleine Bemerkung über die von ihm erhaltenen Resultate ab, ohne auch nur zu erwähnen, dass die Arbeit ihm von mir vorgeschlagen worden und unter meiner Anleitung ausgeführt war, ebenso auch, dass die Erklärung der erhaltenen Thatsachen von mir herstammt, während er sie als die seine angiebt, und dass ausserdem diese Annahmen schon längst von mir im Druck erschienen waren. Darüber zu urtheilen überlasse ich den Fachgenossen, ich wünsche nur, dass das oben Gesagte bei den zukünftigen Litteraturangaben berücksichtigt werde.

Die Bildung von Aldehyden aus den durch Zinkchlorid zerlegten Alkoholen schreibe ich auf Grund der erhaltenen

Thatsachen den während der Reaction entstandenen Alkoholaten zu, dieses wurde auch kürzlich von Tischtschenko durch die Untersuchungen der Aluminiumalkoholate bewiesen.

Die Reduktionsvorgänge, welche hier stattfinden, erkläre ich durch vorübergehende Bildung von Wasserstoffverbindungen des Zinks HZnH oder HZnX. Zur Annahme der Existenz solcher Wasserstoffverbindungen bin ich gekommen, indem ich erstens die Nebenreactionen untersuchte, welche die Bildung metallorganischer Verbindungen überhaupt und die der zinkorganischen im Besonderen begleiten; die thatsächliche Unterstützung meiner Anerkennung sehe ich in den Untersuchungen von Frankland-Duppa, Gladstone, Tribe, Löhr, Butlerow u. A. Auf diese Nebenreaction machten nach mir Nef[1]) und Simonowitsch[2]) aufmerksam. Andererseits ersah ich eine wesentliche Bestätigung meiner Annahmen in den Erscheinungen, welche man bei der Synthese von Würtz-Fittig beobachtet, und in einer ganzen Reihe von Thatsachen, die von Bouis, Wanklyn, Tollens, Freund, Würtz, Fittig u. A. erhalten wurden und nahm an, dass die Reduktionserscheinungen im letzteren Falle durch die Wasserstoffverbindung des Natriums: HNaNaJ hervorgerufen werden, welche den oben erwähnten Zinkverbindungen ähnlich sind.

Diesen Wasserstoffverbindungen schreibe ich auch weiter die Fähigkeit zu Isomerisationen zu bewirken, indem ich mich auf die Untersuchungen von Würtz, Grosheintz, Eltekow u. A. stütze.

Dann wurde von mir die Erklärung über die isomerisirende Wirkung des metallischen Natriums auf das Allen und die disubstituirten Acetylenkohlenwasserstoffe (Favorsky) auf Grund der Untersuchungen von Berthelot, Abeljantz, Lagermarck u. A. gegeben.

Schliesslich habe ich gleichzeitig auch behauptet, dass die gefärbten Natriumverbindungen, welche stets beim Bearbeiten verschiedener organischer Haloïdverbindungen mit metallischem Natrium entstehen und von Bouis, Wanklyn, Tollens,

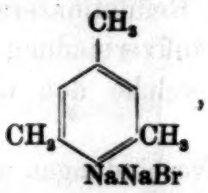
---

[1]) Ann. Chem. 298, 269.

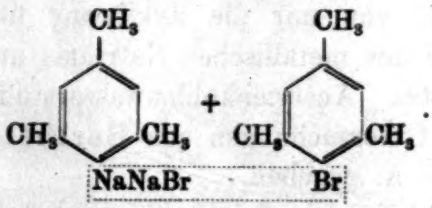
[2]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. 1899, 38.

Freund, Krafft-Göttig, Würtz, Fittig beschrieben wurden, die ersten intermediären Produkte einer solchen Reaction und die Primärursache der Synthesen von Würtz-Fittig sind. Ganz in derselben Weise sprach sich in der Folge auch Nef und darauf Weiler aus.

Jedoch kann ich die Anschauung von Nef, welche Weiler als die einfachere und die am besten die Nebenreactionen, welche bei den Synthesen von Fittig beobachtet werden, erklärende ansieht, und welche von Weiler in letzter Zeit untersucht worden sind, nicht als die einzige anerkennen, da es noch eine andere Möglichkeit giebt, die Bildung aller durch Weiler[1]) isolirten und studirten Verbindungen, welche bei der Reaction von Fittig entstanden sind, auf andere Weise zu erklären. So z. B. kann man eine der complicirten Erscheinung bei der Reaction des Natriums auf das Brommesitylen, bei welcher Weiler Mesitylen, s-Hexamethyldiphenyl, s-Tetramethyldibenzyl, Pentamethyldiphenylmethan erhielt, wie folgt auffassen. Die erste Phase dieser Reaction besteht zweifellos darin, dass sich folgende Natriumverbindung bildet:



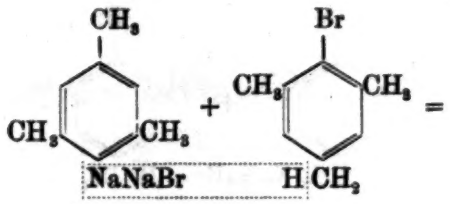
welche mit dem Brommesitylen in Reaction tritt und s-Hexamethyldiphenyl und Bromnatrium giebt:

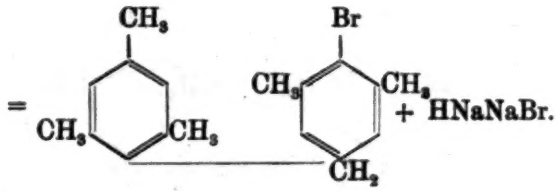


Andererseits reagirt diese Natriumverbindung mit dem Brommesitylen auch in anderer Richtung unter Bildung von Monobrompentamethyldiphenylmethan und Bromwasserstoffnatrium:

---

[1]) Ber. 27, 2529; 29, 111; 32, 1056 u. 33, 334.

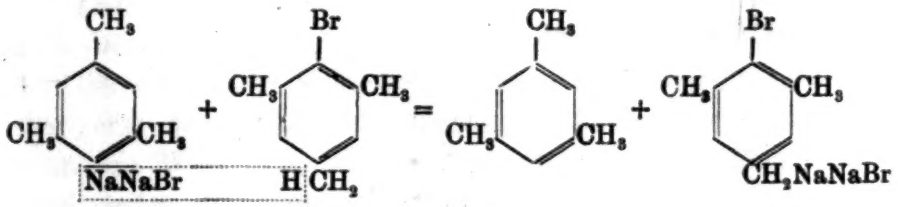


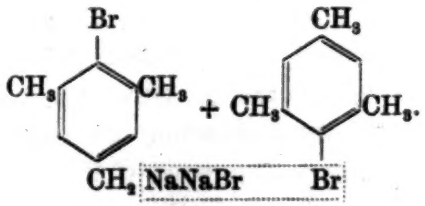


Die Abspaltung einer derartigen Wasserstoffnatriumverbindung geht auch in der Fettreihe vor sich, der Unterschied von den aromatischen Verbindungen besteht hier aber darin, dass sie im erstem Fall auf Rechnung der Natriumverbindung selbst eintritt, im zweiten Falle nimmt an der Bildung einer solchen Verbindung ein anderes Molekül Theil.

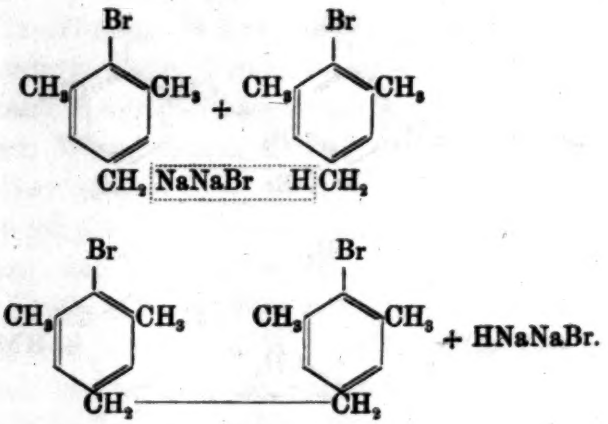
Die entstandene Natriumverbindung reducirt das Brompentamethyldiphenylmethan und das Brommesitylen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen.

Die Kohlenwasserstoffe können sich aber auch in einer anderen Weise bilden:





Das gebildete Brompentamethyldiphenylmethan reducirt sich aber zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff oder tritt nach oben angeführtem Schema mit dem Natrium in Reaction. Endlich kann sich das s-Tetramethyldibenzyl auf folgende Weise bilden:



Das entstandene Dibromid wird durch die Bromwasserstoff-Natriumverbindung reducirt.

Nach den von mir angeführten Schemata ist noch die Bildung complicirterer Verbindungen vorauszusehen. So bringen die von Weiler untersuchten Fälle die schon längst von Würtz und Eltekow festgestellten Thatsachen in der Fettreihe in Erinnerung.

Die von mir hier erörterten Annahmen finden sich in meinen Abhandlungen im Journal d. russ. physik.-chem. Ges. 24, 114 u. 309; 30, 415 und in den Nachrichten der Warschauer Universität 1894, 56.

Jurjew, December 1900.

Zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze;

von

F. Foerster.

(Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit F. Jorre[1]) die Gay-Lussac'sche Auffassung über die Bildung chlorsaurer Salze der allgemein üblichen gegenüber in den Vordergrund gerückt. Der hiernach für eine schnelle Chloratbildung aus Hypochlorit nothwendige Chlorüberschuss wirkte unserer Ansicht nach in der Weise, dass dadurch freie unterchlorige Säure in der Lösung entsteht und dass diese im Sinne der Gleichung

$$\overline{ClO} + 2HOCl = \overline{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}. \qquad (1)$$

ihre eigenen Salze zu Chloraten oxydirt, eine Auffassung, welche der von Lunge und Landolt[2]) bereits vor längerer Zeit geäusserten nahe steht.

Dem gleichen Vorgange habe ich eine hohe Bedeutung auch bei der elektrolytischen Chloratbildung zugeschrieben.[3]) Auf die mancherlei hiergegen geäusserten Zweifel glaubte ich aber erst dann eine befriedigende Antwort geben zu können, wenn das Wesen des hier in Rede stehenden Vorganges nach allen Seiten klargelegt wäre. Die frühere Untersuchung blieb stellenweise lückenhaft und musste wiederholt gerade an besonders interessanten Stellen Halt machen, da es an einem Verfahren fehlte, um freie unterchlorige Säure neben ihren Salzen zu bestimmen. Da inzwischen von uns gefunden war, dass unterchlorige Säure mit Wasserstoffsuperoxyd unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln quantitativ im Sinne der Gleichung

$$HOCl + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2 \qquad (2)$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 53. Vergl. hierzu auch: Thomsen, dies. Journ. [2] 59, 244.

[2]) Chem. Ind. 1885, 344.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 23, 181.

sich umsetzt, die Titration der hierbei entstehenden Salzsäure also die vorhandene Menge von unterchloriger Säure ergab, so war jetzt in mehrfacher Hinsicht ein Fortschritt in der früher erlangten Erkenntniss zu erwarten.

Folgende Fragen schienen mir noch der Beantwortung bedürftig:

1. Ist der Einfluss eines Chlorüberschusses auf eine Hypochloritlösung wirklich allein in der Bildung freier unterchloriger Säure zu suchen?

2. Wirkt unterchlorige Säure thatsächlich im Sinne von Gleichung (1) oxydirend auf ihre Salze und nicht etwa nur den Vorgang:

$$3\,Cl\overline{O} = Cl\overline{O}_3 + 2\,\overline{Cl} \qquad (3)$$

katalytisch beschleunigend?

3. Welcher Art ist die beschleunigende Wirkung der Alkalichloride auf die Chloratbildung?

Die im Folgenden mitzutheilenden Experimentaluntersuchungen haben im Wesentlichen die früher zum Theil nur vermuthungsweise aufgestellten Ansichten bestätigt.

Die bei den Versuchen benutzten Lösungen von unterchloriger Säure wurden nach Balard hergestellt; die Hypochloritlösungen wurden durch Einleiten elektrolytisch an einer Platinanode gewonnenen Chlors in eine 150 Grm. NaOH in 350—400 Ccm. enthaltende Natronlauge bereitet. Dabei wurde auf möglichst neutrale Hypochloritlösungen hingearbeitet. Es zeigte sich, dass der Chlorstrom unterbrochen werden musste, wenn die Lösung in Bezug auf freies Natronhydrat 0,08—0,07fach normal war. Eine so erhaltene Hypochloritlösung, welche etwa 5 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. enthält, ist verhältnissmässig beständig: bei etwa 20° verlor sie innerhalb 3 Wochen 20% ihres Hypochlorits in Folge von Chloratbildung. Eine wesentlich schwächer, etwa 0,01fach normal alkalische und gleich concentrirte Hypochloritlösung aber liess schon in 24 Stunden etwa 50% ihres Hypochlorits in Chlorat übergehen. Als Beispiel der Zusammensetzung der bei den folgenden Untersuchungen benutzten Ausgangslösungen diene die Angabe folgender Analyse. Die Lösung enthielt in 100 Ccm.:

4,64 Grm. Hypochloritsauerstoff, d. h. 0,29 Grm.-Mol. Hyperchlorit,
0,85 Grm. Chloratsauerstoff, d. h. 0,018 Grm.-Mol. Chlorat,

10,97 Grm. Chloridchlor, d. h. 0,31 Grm.-Mol. Chlorid
und 0,008 Grm.-Mol. Natronhydrat.

Die analytischen Bestimmungen erfolgten nach den früher beschriebenen Arbeitsweisen.

1. Ueber die Einwirkung von freiem Chlor auf Hypochlorite.

Die schönen Versuche von Jakowkin[1]) haben in Uebereinstimmung mit der kurz zuvor von Jorre und mir geäusserten Ansicht ergeben, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons \overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + HOCl. \qquad (4)$$

eintritt. Wie wir darthaten, lehrt die Theorie, und die Erfahrung bestätigt es, dass die Bildung der unterchlorigen Säure weiter schreitet, wenn in der vorliegenden Lösung Verbindungen vorhanden sind, welche das Auftreten einer grösseren Wasserstoffionenconcentration ausschliessen. Solche Stoffe sind z. B. die Acetate oder Carbonate der Alkalien, und die Hypochlorite gehören wegen der sehr geringfügigen elektrolytischen Dissociation der unterchlorigen Säure auch dahin.

Leitet man Chlor in eine neutrale Lösung von Hypochlorit, so sollte man demnach im Sinne der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O + NaOCl = NaCl + 2HOCl \qquad (5)$$

ein Ansteigen des Hypochloritsauerstoffes bis zur doppelten Höhe des ursprünglichen Betrages erwarten. Demgegenüber wurde aber die Thatsache beobachtet, dass beim Einleiten von Chlor in concentrirte Hypochloritlösungen und nachherigem Abblasen des Chlorüberschusses eine nennenswerthe Erhöhung des gesammten activen Sauerstoffes der Lösung nicht eintrat.

Dieser Widerspruch stellte sich aber als ein nur scheinbarer heraus, als Hypochloritlösungen, welche erheblich verdünnter waren als die früher benutzten, mit Chlor behandelt wurden. Die Versuche wurden so angestellt, dass in die schwach alkalischen Hypochloritlösungen, welche übrigens stets, sich selbst überlassen, in der Versuchszeit unverändert blieben, elektrolytisch mit 3 Ampère an einer Platinanode entwickeltes

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. 29, 613.

Chlor so lange eingeleitet wurde, als noch unterchlorigsaures Salz in ihnen vorhanden war. Die Ergebnisse zweier solcher Versuche sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

Versuch	10 Ccm. der Lösung enthielten vor dem Versuch an activem Sauerstoff:	10 Ccm. der Lösung enthielten nach dem Chlor-einleiten und Abblasen des Chlorüberschusses an activem Sauerstoff:	Auf 100 Theile anfänglich vorhandenen Hypochlorit-sauerstoffs sind hinzugekommen an act. Sauerstoff:
Nr. 1.	0,0114 Grm. als unterchlorigsaures Salz	0,0000 Grm. als unterchlorigsaures Salz	
	0,0000 Grm. als unterchlorige Säure	0,0190 Grm. unterchlorige Säure	
	0,0085 Grm. als chlorsaures Salz	0,0101 Grm. chlorsaures Salz	80,7 Theile
	0,0199 Grm. insgesammt	0,0291 Grm. insgesammt	
	Gehalt an NaOH in 10 Ccm.: 0,0008 Grm.		
2.	0,0856 Grm. als unterchlorigsaures Salz	0,0020 Grm. als unterchlorigsaures Salz	
	0,0000 Grm. als unterchlorige Säure	0,0504 Grm. unterchlorige Säure	
	0,0552 Grm. als chlorsaures Salz	0,1156 Grm. chlorsaures Salz	43,5 Theile
	0,1308 Grm. insgesammt	0,1680 Grm. insgesammt	
	Gehalt an NaOH in 10 Ccm.: 0,008 Grm.		

Man findet also die Forderung der Theorie, dass auf 100 Theile anfänglich vorhandenen Hypochloritsauerstoffs 100 Theile desselben neu entstehen sollten, in keinem Fall bestätigt. Die Versuche zeigen aber auch den Grund hierfür. Sie thun dar, dass insofern der Theorie genügt wird, als durch freies Chlor aus unterchlorigsaurem Salz freie unterchlorige Säure erzeugt wird. Diese entsteht aber naturgemäss nur allmählich in dem Maasse, als das Chlor in die Flüssigkeit eintritt. Sie findet daher Zeit, in der üblichen Weise noch vorhandenes Hypochlorit in Chlorat zu verwandeln und es so der weiteren Einwirkung des Chlors zu entziehen und zwar um so schneller, je concentrirter anfangs die Hypochloritlösung war.

So ist in der verdünnteren Lösung am Schluss von Versuch 1 mehr aktiver Sauerstoff in Gestalt von unterchloriger Säure anwesend als anfänglich Hypochloritsauerstoff vorhanden war, weil von diesem nur 0,0016 Grm., d. h. 14% in Folge der geringen Concentration der Lösung der Chloratbildung unterlagen. Im Gegensatz hierzu erstreckte sich diese bei Versuch 2 während des Chloreinleitens auf 0,0604 Grm., d. h. 70,5% des ursprünglichen Hypochloritsauerstoffs, so dass hier die Zunahme an aktivem Sauerstoff verhältnissmässig gering war und am Schluss des Versuches sogar die in Gestalt von unterchloriger Säure vorhandene Sauerstoffmenge kleiner war als diejenige des angewandten Hypochlorits.

Die bei Versuch 2 erhaltene freie unterchlorige Säure nahm schon nach kurzem Stehen der Lösung ab, indem reichlich freies Chlor auftrat. Das darf ja auch nicht Wunder nehmen, da die Säure sich hier in einer nicht unbedeutend concentrirten Chloridlösung befindet, mit der sie nach den früheren Erfahrungen Chlorat und freies Chlor giebt.

Danach ist es nur erklärlich, dass, wenn wir früher einen Chlorüberschuss auf eine etwa 5—6 mal so concentrirte Hypochloritlösung wie die bei Versuch 2 benutzte einwirken liessen und dann das noch in der Lösung vorhandene Chlor abbliesen, eine nennenswerthe Vermehrung des activen Sauerstoffs nicht beobachtet wurde. Dass die hier herrschenden verwickelten Verhältnisse nicht allein durch die Hypochlorit-Concentration, sondern auch durch die Schnelligkeit des eintretenden Chlorstroms oder die Temperatur mannigfache und vorauszusehende Verschiebungen erfahren müssen, ist selbstverständlich.

2. Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hypochlorite.

a) **Theoretische Erwägungen.** Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hypochlorite haben Jorre und ich als einen Oxydationsvorgang aufgefasst, welcher sich nach der schon angeführten Gleichung (1)

$$Cl\bar{O} + 2HOCl = Cl\bar{O}_3 + 2\overset{+}{H} + 2\bar{Cl}. \qquad (1)$$

zwischen der unterchlorigen Säure und den Anionen des Hypochlorits vollzieht.

Dieser Vorgang erscheint bei näherer Betrachtung recht interessant. Er verläuft, wie wir zeigten, nicht momentan, sondern bedarf zu seiner Vollendung stets messbarer, meist beträchtlicher Zeit. Es treffen also in jedem Augenblick die von der Reaction erzeugten Wasserstoffionen mit noch unveränderten $Cl\bar{O}$-Ionen zusammen und geben mit ihnen freie unterchlorige Säure:

$$2\overset{+}{H} + 2Cl\bar{O} = 2HClO. \qquad (6)$$

Da nach Allem, was wir wissen, ein solcher Vorgang momentan sich vollendet, so wird durch ihn die Concentration der unterchlorigen Säure constant gehalten. Was sich im Laufe der Reaction ändert, ist also nur die Concentration des Hypochlorits; ist dessen Vorrath erschöpft, so muss der Vorgang aufhören. Da dieser aber immer der unterchlorigen Säure bedarf, so kann er nie bis zum Verschwinden des gesammten Hypochloritsauerstoffs sich ausdehnen.

Von den $Cl\bar{O}$-Ionen kommt in Gleichung (1) nur eines vor. Die Chloratbildung muss also ihrem zeitlichen Verlauf nach unter die monomolekularen Vorgänge gerechnet werden. Die Geschwindigkeitsconstante aber, welche für eine bestimmte Concentration der unterchlorigen Säure sich ergiebt, hat nur für diese Versuchsbedingung Geltung; das Massenwirkungsgesetz aber lässt angesichts der Gleichung (1) voraussagen, dass die für verschiedene Concentrationen der unterchlorigen Säure ermittelten Geschwindigkeitscoëfficienten den Quadraten dieser Concentrationen proportional sein müssen.

Nach den früheren Versuchen war es immer noch möglich, dass die Wirkung der unterchlorigen Säure auf Hypochlorite darin bestand, dass sie deren Selbstzersetzung im Sinne der Gleichung (3)

$$3Cl\bar{O} = Cl\bar{O}_3 + 2\bar{Cl} \qquad (3)$$

beschleunigte. Dieser Vorgang würde ein trimolekularer sein, und seine Constante vermuthlich sich proportional der Concentration der unterchlorigen Säure ändern. Wenngleich diese Schlussfolgerungen, zumal angesichts unserer mangelhaften Kenntnisse über trimolekulare Vorgänge, auf nicht sehr sicherer Grundlage erscheinen, so zeigen sie doch, dass der vorher geschilderte zeitliche Verlauf der Chloratbildung wahrscheinlich nicht eintreten wird, wenn diese anders erfolgt, als durch die oxydirende Thätigkeit der unterchlorigen Säure. Die folgenden

Versuche werden darthun, dass in der That der Uebergang des Hypochlorits in Chlorat durch unterchlorige Säure in jeder Hinsicht so verläuft, wie es die Theorie für eine Oxydation im Sinne von Gleichung (1) fordert.

b) Anstellung und Berechnung der Versuche. Für die Versuche wurden verdünnte, möglichst neutrale Hypochloritlösungen aus der in der Einleitung erwähnten concentrirten Hypochloritlösung bereitet und mit bestimmten Mengen von unterchloriger Säure versetzt. Die Mischung wurde dann im Wasserbade bei sorgfältig constant gehaltener Temperatur und möglichstem Lichtabschluss sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und in grössere Wassermengen eingetragen, um hier auf ihren Gehalt an Hypochloritsauerstoff untersucht zu werden. Bei den meisten Versuchen wurde auch mehrfach der Gesammtsauerstoff ermittelt. Dabei wurde nur die von Jorre und mir früher immer wieder beobachtete Thatsache festgestellt, dass die Chloratbildung in verdünnterer Lösung ohne Nebenvorgang sich abspielt, der Gesammtsauerstoff also dauernd unverändert bleibt. Ich habe daher in dieser Arbeit Angaben über die entstandenen Chloratmengen fortgelassen; es genügte, das Fortschreiten der Chloratbildung durch das Verschwinden von Hypochlorit zu messen.

Bei der Ermittelung des Hypochloritsauerstoffs mit Zehntelnormal-Arsenigsäurelösung nach Penot findet man die Summe desjenigen des Hypochlorits und der unterchlorigen Säure; aber nur der erstere ist nach der Theorie im Laufe des Vorganges veränderlich. Es musste deshalb während des Versuches auch die unterchlorige Säure ermittelt werden; zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Bestimmungen müssen nach der Theorie immer dieselbe Concentration der unterchlorigen Säure anzeigen. Dass dies zutrifft, zeigt folgender Versuch.

Versuch Nr. 3.

40 Ccm. einer Hypochloritlösung, von der 1 Ccm. 6,48 Ccm. 0,1-n-As_2O_3 verbrauchte, wurden mit 10 Ccm. unterchloriger Säure, von der 1 Ccm. auch 6,48 Ccm. 0,1-n-As_2O_3 oxydirte, vermischt und bei 18° stehen gelassen; Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. = 0,518 Grm.

Zeit seit Beginn des Versuches	1 Ccm. verbraucht Ccm. 0,1-n-As_2O_3	5 Ccm. brauchen Ccm. 0,1-n-NaOH	Ccm. As_2O_3, die dem Hypochlorit in 1 Ccm. entsprechen	Ccm. As_2O_3, die der unterchl. Säure in 1 Ccm. entsprechen	Bemerkungen
Beginn	6,45	2,80	5,33	1,12	
$2^1/_2$ Stdn.	4,45	2,75	3,35	1,10	
4 „	3,35	2,70	2,37	1,08	
6 „	2,60	2,80	1,48	1,12	
21 „	1,28	2,68	0,21	1,07	
28 „	1,08	2,60	0,04	1,04	
46 „	0,95	2,38	0,0	0,94	Die Lösung roch stark nach Chlor

Die unterchlorige Säure nimmt, wie man sieht, erst ab, wenn sie sich nicht mehr Hypochlorit gegenüber befindet. Es wurde deshalb immer nur einmal zur gelegenen Zeit im Laufe des Versuchs die unterchlorige Säure bestimmt. Zur Controlle konnte man ihre Concentration auch stets aus der zwecks Ermittelung des Anfangswerthes der Hypochloritconcentration vor keinem Versuche unterlassenen genauen Analyse der zu vermischenden Lösungen berechnen.

Zieht man von der in irgend einem Augenblick für den Hypochloritsauerstoff eines bestimmten Lösungsvolumens gefundenen Zahl von Kubikcentimetern arseniger Säure diejenige Menge derselben ab, welche der unterchlorigen Säure in diesem Lösungsvolumen entspricht, so erhält man eine Zahl, welche ein Maass der im fraglichen Augenblick herrschenden Hypochloritconcentration ist. Durch solche Zahlen wurden stets der Anfangswerth a des Hypochlorits und die von ihm in der Zeit t verbrauchte Menge x in den weiter unten zu benutzenden Formeln zur Berechnung des Geschwindigkeitskoëffizienten des Vorganges ausgedrückt. Die so der Hypochloritconcentration proportionalen Werthe sind nun allerdings nicht unter allen Umständen auch der $Cl\overline{O}$-Ionen-Concentration proportional. Arbeitet man aber mit hinreichend verdünnten Lösungen, so kann man wohl die Aenderung des Dissociationsgrades in erster Annäherung vernachlässigen, wenn man die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat z. B. nicht über 30 %, höchstens 50 % des ersteren hinausgehen lässt. Nähert sich der Vorgang seinem Ende, so hat jetzt freilich das Hypo-

chlorit einen Dissociationsgrad, welcher von dem anfänglichen um so mehr abweicht, von je konzentrierteren Hypochloritlösungen ausgegangen wurde; constante Werthe des in der beschriebenen Weise bestimmten Reactionscoëfficienten während des ganzen Vorganges sind also nur bei sehr verdünnten Ausgangslösungen zu erwarten.

c) Der Verlauf der Chloratbildung in Lösungen von gleicher Concentration des gesammten Hypochloritsauerstoffs, aber wechselndem Verhältniss von Hypochlorit und unterchloriger Säure.

Zur Prüfung der oben dargelegten Theorie wurde mit Lösungen gearbeitet, deren Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. etwa 6,6 Ccm. 0,1-n-As_2O_3-Lösung entsprach, welche also 0,52—0,53 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. enthielten. Die Versuche wurden meist weit über die Zeit fortgesetzt, für welche die Aenderungen des Dissociationsgrades des Hypochlorits vernachlässigt werden konnten. Da aber auch die dann gefundenen Werthe in anderer Beziehung Wichtigkeit haben, so sollen sie gleich den aus ihnen berechneten Geschwindigkeitskoëffizienten hier mit angeführt werden. Da, wo die letzteren nicht zur Bestimmung der Mittelwerthe benutzt wurden, sind sie mit einem *) bezeichnet. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt.

Versuch Nr. 4.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 5,45 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 1,12 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,57 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 19,5°.

Zeit seit Beginn d. Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. Al_2O_3				$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t}\frac{x}{(a-x)a}$	$\frac{1}{t}\cdot\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$
	Reihe 1	Reihe 2	Reihe 3	Mittel			
Min.							
15	6,28	6,27	6,29	6,28	0,001590*)	0,000687	0,0001297
30	6,01	6,08	6,03	6,04	0,001481*)	0,000659	0,0001274
45	5,84	5,83	5,88	5,85	0,001367	0,000571	0,0001225
60	5,63	5,63	5,65	5,64	0,001354	0,000629	0,0001273
75	5,45	—	5,47	5,46	0,001319	0,000626	0,0001294
90	5,30	5,28	5,29	5,29	0,001292	0,000626	0,0001325
105	5,13	5,07	5,10	5,10	0,001300	0,000645	0,0001400
120	4,87	4,94	4,94	4,92	0,001305	0,000664	0,0001482

Mittelwerth für $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ 0,001326.

Versuch Nr. 5.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 5,435 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 1,165 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,60 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 18,0°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$
30 Min.	6,20	0,00111	0,0000932
60 „	5,80	0,00115	0,0001058
180 „	4,53	00,0116	0,0001513
240 „	4,00	0,00118	0,0001886
300 „	3,51	0,00122 *)	—
360 „	3,05	0,00127 *)	—
420 „	2,68	0,00132 *)	—

Versuch Nr. 6.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 6,128 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 0,422 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,55 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 19,5°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
15 × 60 Min.	4,70	0,000177
26 × 60 „	3,75	0,000172
39 × 60 „	2,65	0,000190 *)
48 × 60 „	2,10	0,000193 *)
66 × 60 „	1,30	0,000213 *)
93 × 60 „	0,70	0,000260 *)
115 × 60 „	0,50	—
138 × 60 „	0,38	—
169 × 60 „	0,35	—

Mittelwerth für $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ 0,000175.

Versuch Nr. 7.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 4,013 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 2,487 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,50 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 20°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
15 Min.	5,60	0,00738
30 „	5,05	0,00652
45 „	4,60	0,00622
60 „	4,05	0,00686
150 „	2,66	0,0093 *)
215 „	2,45	—
270 „	2,43	—

Mittelwerth für $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ 0,00674.

Versuch Nr. 8.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 2,71 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 3,89 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,60 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 19,5°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
10 Min.	5,70	0,0178	0,0184
15 „	5,55	0,0143	0,0155
31 „	4,75	0,0165	0,0256
45 „	4,42	0,0159	0,0336
60 „	4,15	0,0172	0,0579
75 „	3,95	0,022 *)	—
185 „	3,65	—	—
270 „	3,60	—	—
410 „	3,58	—	—

Mittelwerth für $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ 0,0165.

Versuch Nr. 9.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 1,36 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 5,24 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,60 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 19,5°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t}\frac{x}{(a-x)a}$	$\frac{1}{t}\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$
6 Min.	6,15	0,0291	0,0606	0,558
10 „	5,95	0,0282	0,0673	0,722
15 „	5,75	0,0284	0,0826	1,101
30 „	5,40	0,0309 *)	—	—
45 „	5,20	—	—	—
60 „	5,15	—	—	—
75 „	5,20	—	—	—

Mittelwerth für $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ 0,0286.

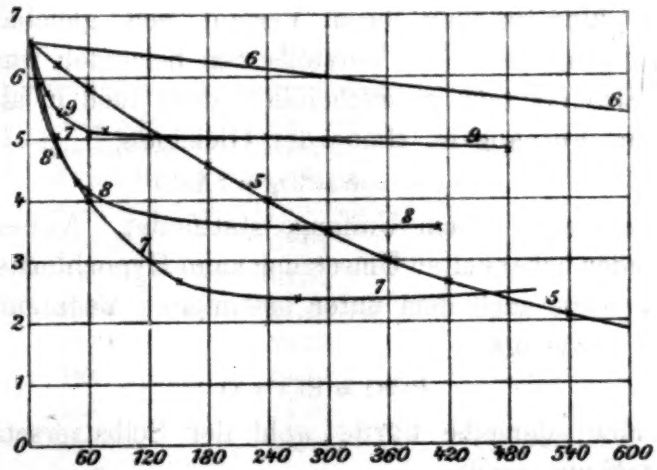
Die Versuche Nr. 3 bis 9 zeigen auf das Deutlichste, dass die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat durch unterchlorige Säure ganz so verläuft, wie es die Theorie für den Fall verlangt, dass diese dabei auf jenes im Sinne der obigen Gleichung (1) einwirkt. Die Concentration der unterchlorigen Säure während des Vorganges bleibt constant; dieser hört auf, bezw. wird durch einen anderen mit ausserordentlich verminderter Geschwindigkeit verlaufenden Vorgang abgelöst, sobald der gesammte verbleibende Hypochloritsauerstoff nur noch der vorhandenen unterchlorigen Säure angehört. Seiner Geschwindigkeit nach ist der Vorgang der Chloratbildung aus Hypochlorit unzweifelhaft als ein monomolekularer anzusehen. Die nach der Formel $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ berechneten Geschwindigkeitskoëffizienten sind konstant, so weit es die Versuchsausführung erwarten lässt. Die für Vorgänge zweiter oder dritter Ordnung berechneten Koëffizienten zeigten dagegen fast immer ein regelmässiges Ansteigen. Die Geschwindigkeitsconstanten ergaben sich auch, der Theorie entsprechend, als den Quadraten der Concentration der unterchlorigen Säure proportional. Dies zeigt die folgende Uebersicht 2, in welcher die Concentration c der unterchlorigen Säure ausgedrückt ist in der Zahl der ihr auf 1 Ccm. der Lösung

entsprechenden Kubikcentimeter 0,1-normaler arseniger Säure. Die Reactionsconstanten sind mit k bezeichnet, die Constanz des Ausdruckes $\frac{k \cdot 10^3}{c^2}$ bestätigt die genannte Forderung der Theorie.

Uebersicht 2.

Versuch Nr.	Concentration der unterchlorigen Säure c	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{k \cdot 10^3}{c^2}$
6	0,422	0,000175	1,00
4	1,12	0,001326	1,06
7	2,487	0,00674	1,09
8	3,89	0,0165	1,09
9	5,24	0,0286	1,04

Sehr anschaulich werden die Ergebnisse der obigen Versuche durch die folgende Curventafel, auf der die Zeiten als Abscissen, die Werthe der Gesammtconcentration des Hypochloritsauerstoffs (ausgedrückt in Ccm. As_2O_3 für 1 Ccm. der Lösung) als Ordinaten aufgetragen sind. Die Curven sind mit den Nummern der betreffenden Versuche bezeichnet. Man sieht, wenn die unterchlorige Säure einen immer grösseren



Bruchtheil des Hypochloritsauerstoffs ausmacht, dass einerseits die Curven immer steiler abfallen, andererseits aber auch immer eher zum horizontalen Verlauf einschwenken und sich daher gegenseitig schneiden.

Die Steilheit des Abfalles des ersten Curventheiles erreicht aber eine Grenze; denn jene erhöht sich nicht mehr wesentlich,

wenn das Verhältniss NaOCl : HOCl von 4,05 : 2,88 auf 2,71 : 3,89 sich ändert, und eine weitere Steigerung des Antheils der unterchlorigen Säure am Hypochloritsauerstoff hat bei Curve 9 einen langsameren Abfall im ersten Curventheil zur Folge.

Diese Verhältnisse sind ja völlig verständlich. Sie zeigen aber, wie ein ganz steter Uebergang in der Geschwindigkeit der Chloratbildung von einer, sehr wenig unterchlorige Säure enthaltenden Hypochloritlösung, zu einer nur sehr wenig $Cl\bar{O}$-Ionen enthaltenden Lösung von unterchloriger Säure sich kundthut. In beiden Fällen würden sich Curven ergeben, welche nur äusserst schwach gegen die Abscissenaxe geneigt wären, also eine sehr langsame Umwandlung des Hypochloritsauerstoffs in Chloratsauerstoff anzeigen. Das eine liegt vor in einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung von Hypochlorit, welche in Folge von Hydrolyse stets kleine, durch den Geruch wahrnehmbare Mengen freier unterchloriger Säure enthält. Die andere Möglichkeit tritt ein in einer Lösung von reiner unterchloriger Säure, die ja nur sehr schwach dissociirt ist, also stets sehr wenig $Cl\bar{O}$-Ionen einem grossen Ueberschuss von HClO-Molekülen gegenüber enthält.

In beiden Fällen wird die ja sehr langsame, aber stets deutliche Chloratbildung ihrem Verlauf nach gleichartig sein mit derjenigen, welche im Vorstehenden behandelt wurde. Ich halte es also für sehr wahrscheinlich, dass auch in alkalischer Lösung ein Vorgang im Sinne der Gleichung

$$3\,NaClO = NaClO_3 + 2\,NaCl \qquad (7)$$

nicht in nennenswerthem Umfange stattfindet. Ausser der im Vorstehenden behandelten Umsetzung kann Hypochloritsauerstoff wohl nur noch nach dem unter bestimmten Bedingungen eintretenden Vorgange

$$RClO = RCl + O \qquad (8)$$

verschwinden; derselbe dürfte wohl der Selbstzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds

$$H_2O_2 = H_2O + O \qquad (9)$$

an die Seite zu setzen sein, mit dem er grosse Aehnlichkeit besitzt. Eingehende Versuche über diese Verhältnisse sind in Angriff genommen.

d) Die Chloratbildung bei verschiedenen Concentrationen des Gesammthypochloritsauerstoffs. —

Es wurde in Abschnitt b bereits hervorgehoben, dass eine Constanz des für einen Vorgang erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitscoëfficienten nicht mehr erwartet werden kann, wenn während des Vorganges die Hypochloritconcentration sich so ändert, dass eine erhebliche Erhöhung des Dissociationsgrades die Folge sein muss. Da alsdann immer grössere Antheile des Hypochlorits im Sinne unserer Theorie wirklich „active Masse" werden, ist mit fortschreitender Dissociation ein Ansteigen des Geschwindigkeitscoëfficienten zu erwarten. Die früheren Versuche Nr. 5 und Nr. 6 lassen das schon hervortreten; noch deutlicher zeigt dies der folgende Versuch; bei ihm wurde von einer Hypochloritconcentration ausgegangen, welche etwa 5 mal so gross war als die früher benutzte; die Lösung war anfangs in Bezug auf Hypochlorit 1,8-fach normal; verschwinden hiervon etwa $^2/_3$, so tritt naturgemäss eine sehr erhebliche Steigerung des Dissociationsgrades ein.

Versuch Nr. 10.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm.	35,7 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm.	0,9 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochlorit in 1 Ccm. entsprechen	36,6 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 20°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	1 Ccm. verbraucht Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
60 Min.	33,95	0,00056
90 „	32,55	0,00058
203 „	27,20	0,000653
263 „	24,45	0,000687
323 „	21,25	0,000755
365 „	19,40	0,000782
517 „	12,35	0,000955

Auf der anderen Seite muss bei sehr verdünnten Lösungen die Constanz des Geschwindigkeitscoëfficienten eine sehr gute sein, auch dann, wenn eine weitgehende Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat bereits eingetreten ist. Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt, bei denen das Concentrationsverhältniss von NaOCl : HOCl etwa so ge-

wählt wurde, wie bei Versuch Nr. 7; eine Mischung, wie die dort angewandte, wurde auf das 3-, 5- bezw. 10fache verdünnt und sich selbst überlassen. Dabei musste, da die Reactionsconstante ja dem Quadrate der HOCl-Concentration proportional abnimmt, die zur Vollendung der Reaction nothwendige Zeit bei der immer grösseren Verdünnung sehr stark anwachsen.

Versuch Nr. 11.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm.	1,335 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm.	0,83 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen	2,165 Ccm. As_2O_3.
Anfangswerth des Hypochlorits für 2 Ccm.	2,67 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 2 Ccm.	1,66 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 2 Ccm. entsprechen	4,33 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 22,2°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	2 Ccm. verbrauchen Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
60 Min.	4,00	0,000955
90 „	3,83	0,001000
120 „	3,67	0,001027
150 „	3,49	0,001093
300 „	2,85	0,001136
360 „	2,67	0,001173
420 „	2,50	0,001196
510 „	2,31	0,001202
23×60 „	1,70	0,001322 *)
26×60 „	1,64	—
33×60 „	1,59	—
47×70 „	1,58	—
71×60 „	1,35	Es tritt starker Chlorgeruch auf

Versuch Nr. 12.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm.	0,806 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm.	0,48 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen	1,286 Ccm. As_2O_3.

Anfangswerth des Hypochlorits für 5 Ccm. 4,03 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 5 Ccm. 2,40 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,43 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 22,2°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	5 Ccm. verbrauchen Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
2 × 60 Min.	5,93	0,000479
3 × 60 „	5,77	0,000432
6 × 60 „	5,20	0,000439
7 × 60 „	5,02	0,000445
8 × 60 „	4,90	0,000432
9 × 60 „	4,75	0,000434
24 × 60 „	3,30	0,000452
27 × 60 „	3,18	0,000440
34 × 60 „	2,90	0,000444
48 × 60 „	2,47	—
58 × 60 „	2,42	—
96 × 60 „	2,26	deutlicher Chlorgeruch

Versuch 13.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 0,388 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 0,252 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 0,640 Ccm. As_2O_3.

Anfangswerth des Hypochlorits für 10 Ccm. 3,88 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 10 Ccm. 2,52 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerst. in 10 Ccm. entsprechen . . . . . 6,40 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 22,2°.

Zeit seit Beginn des Versuchs	10 Ccm. verbrauchen Ccm. As_2O_3	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
17 × 60 Min.	5,45	0,000118
20 × 60 „	5,39	0,000109
24 × 60 „	5,25	0,000106
41 × 60 „	4,56	0,0001135
50 × 60 „	4,18	0,000122
65 × 60 „	3,82	0,000121
75 × 60 „	3,57	0,000126
90 × 60 „	3,32	0,000127
113 × 60 „	3,02	0,000131
161 × 60 „	2,67	—
185 × 60 „	2,46	—

Diese Versuche zeigen, dass in der That bei hoher Verdünnung, wie bei Versuch 12, der Geschwindigkeitscoëfficient bis nahe zur völligen Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat befriedigend constant bleibt. Bei Versuch 13 ist das allerdings wieder weniger der Fall; aber hier stellt die Gefahr, dass während der langen Versuchsdauer kleine Kohlensäuremengen aus der Luft angezogen werden, der exacten Durchführung des Versuches besondere Schwierigkeiten entgegen, ganz abgesehen davon, dass im Laufe des Versuches der Grad der Hydrolyse schon nennenswerthe Aenderungen erleiden könnte.

Mit Versuch 7 sind die obigen Versuche nicht streng vergleichbar, da sie bei etwas höherer Temperatur angestellt wurden, als jener. Man sieht aber doch, wie ausserordentlich stark die Verdünnung den Zeitpunkt hinausrückt, in welchem alles Hypochlorit verschwunden ist. Das tritt ein

bei 1facher,	3facher,	5facher,	10facher Verdünnung
nach $3^1/_2$	26	56	185 Stunden.

Dass die Geschwindigkeitscoëfficienten wieder dem Quadrat der Concentration der unterchlorigen Säure proportional sind, ergiebt die Berechnung des Ausdruckes $\frac{k.10^3}{c^2}$.

Uebersicht 3.

Versuch Nr.	Concentration der unterchlorigen Säure c	Mittlerer Werth von $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{k.10^3}{c^2}$
11	0,83	0,001097	1,59
12	0,48	0,000442	1,92
13	0,252	0,000118	1,85

e) Einfluss von Neutralsalzen auf den Reactionsverlauf. — Schon in der früheren Arbeit wurde nachgewiesen, dass die unter dem Einfluss der unterchlorigen Säure erfolgende Chloratbildung durch Gegenwart von Chlornatrium eine Beschleunigung erfährt. Um dies näher zu studiren, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Einerseits wurde durch möglichst genaue Neutralisirung von reiner unterchloriger Säure mit einer aus Natrium bereiteten Natronlauge eine Hypochloritlösung dargestellt, welche nach der quantitativen Analyse höchstens Spuren von Chlorid enthielt. Andererseits wurde eine concentrirte Hypochlorit-

lösung mit Chlornatriumlösungen von bekanntem Gehalt verdünnt, so dass man dieselbe Hypochloritconcentration neben wechselnden Concentrationen von Chlornatrium erhielt. Es wurden dann immer gleiche Volumina dieser Lösungen mit demselben Volumen der unterchlorigen Säure versetzt, so dass deren Concentration also immer nahezu dieselbe war, und alsdann wurden die Lösungen in der früher beschriebenen Weise untersucht. Es ergab sich bei allen, jedesmal $1^1/_2$ Stunden lang von 15 zu 15 Minuten verfolgten Versuchen, dass die für einen Vorgang erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitscoëfficienten befriedigend constant waren; es sind daher in der folgenden Uebersicht 4 nur die Mittelwerthe aus den Einzelbestimmungen jedes Versuches angegeben.

Uebersicht 4.

Versuch Nr.	Anfangswerth des NaOCl für 1 Ccm.	Werth der HOCl für 1 Ccm.	Temperatur	Die Lösung ist zu Beginn des Versuches in Bezug auf Chlorid:	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
	Ccm. As_2O_3	Ccm. As_2O_3			
14	5,56	1,24	18,8°	0,00 normal	0,00125
15	5,55	1,20	18,7°	1,10 „	0,00135
16	5,55	1,20	18,7°	2,08 „	0,00178
17	5,47	1,23	18,7°	3,3 „	0,00294

Man sieht, kleine Chloridconcentrationen haben auf die Geschwindigkeit der Chloratbildung einen nur geringfügigen Einfluss. Bei den früheren Versuchen Nr. 4—9 war die Reactionsflüssigkeit in Bezug auf Chlorid höchstens 0,3fach normal und stieg im Verlauf der Umwandlung in dieser Hinsicht nie über 0,5 fach normal; die Chloridmengen durften daher in ihrem Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden.

Mit zunehmender Concentration des Chlorids steigt nun aber die Reactionsgeschwindigkeit der Chloratbildung stark an. Diese Erscheinung haben Jorre und ich früher darauf zurückgeführt, dass nachgewiesenermaassen auch das Chlorid dem Einfluss der unterchlorigen Säure unterliegt, beide Vorgänge sich also unterstützen könnten im Verbrauch von Hypochloritsauerstoff, wodurch dieser also schneller erfolgen müsste als bei Abwesenheit von Chlorid.

Diese Erklärung muss aber verlassen werden, da sich herausstellte, dass auch andere, auf unterchlorige Säure nicht

wie das Chlorid einwirkende Neutralsalze auf die Chloratbildung aus Hypochlorit quantitativ den gleichen Einfluss ausüben wie die Chloride. Die hierauf bezüglichen Versuche wurden mit chloridfreiem Natriumchlorat und Natriumnitrat durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt; die angewandte Hypochloritlösung war chloridhaltig, doch nicht stärker, als dass die Versuchslösungen dadurch in Bezug auf Chlornatrium etwa 0,2-normal waren; diese Beimengung ist im Folgenden ausser Betracht geblieben.

Uebersicht 5.

Versuch Nr.	Anfangswerth des NaOCl für 1 Ccm.	Werth der HOCl für 1 Ccm.	Temperatur	Die Lösung enthielt an fremdem Salz auf 1 Liter	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
	Ccm. As_2O_3	Ccm. As_2O_3			
18	5,66	1,04	19,5°	0,89 Mol. $NaClO_3$	0,00135
19	5,66	1,04	19,5°	1,76 „ „	0,00177
20	5,66	1,04	19,5°	3,53 „ „	0,00265
21	5,58	1,16	19,2°	1,74 Mol. $NaNO_3$	0,00169
22	5,58	1,16	19,2°	3,47 „ „	0,00269
23	5,54	1,18	18,9°	6,1 „ „	0,00332

Man kann hieraus nur schliessen, dass der, wie es scheint, wesentlich von der Zahl der gelösten Neutralsalzmoleküle abhängige beschleunigende Einfluss derselben auf die Chloratbildung nur von der durch die Anwesenheit dieser Salzmoleküle bedingten Aenderung des Lösungsmittels[1]) herrührt.

Auch eine schwach alkalische Hypochloritlösung verliert bei Gegenwart reichlicher Mengen von Neutralsalz schneller an Hypochlorit als ohne diesen Zusatz. Eine solche, welche 0,54 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Cem. enthielt, liess in 4 Wochen bei Zimmertemperatur 4 % ihres Hypochlorits in Chlorat übergehen. War sie aber mit Natriumchlorat bezw. Natriumnitrat gesättigt, so verschwanden unter den gleichen Bedingungen 11,4 bezw. 11,1 % des Hypochloritsauerstoffs. Diese Beobachtung stützt die oben ausgesprochene Vermuthung, dass in schwach alkalischer Lösung von Hypochlorit die Chloratbildung auf demselben Vorgang wie in schwach saurer Lösung, d. h. auf der Einwirkung der hydrolytisch abgespaltenen unterchlorigen Säure beruht.

f) Einfluss der Temperatur auf die Chloratbil-

[1]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Auflage S. 445.

dung. — Dass die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat durch eine Temperaturerhöhung sehr beschleunigt wird, ist bekannt. Die folgenden Versuche wurden angestellt, um diesen Einfluss zahlenmässig festzustellen.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 5,53 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 1,17 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,70 Ccm. As_2O_3.

Versuch Nr.	Temperatur	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
24	35,0°	0,00552
25	49°	0,0205
4	19,5°	0,001326

Zum Vergleich ist hier das Ergebniss des Versuches 4, bei dem die gleiche Concentration der unterchlorigen Säure wie bei Nr. 24 u. 25 herrschte, herangezogen, und es ergiebt sich, dass eine Steigerung der Temperatur um 10° die Reactionsconstante immer auf etwa das 2,5 fache erhöht, wie es ja van't Hoff für viele anderen Vorgänge ganz ähnlich festgestellt hat.[1])

g) Auch zur quantitativen Feststellung des Einflusses des Lichtes auf die Geschwindigkeit der Chloratbildung wurden folgende vergleichende Versuche angestellt. Die eine Probe stand, wie es bei allen früheren Versuchen der Fall war, im Dunkeln, die andere wurde in einem als Wasserbad dienenden grossen Becherglase dem zerstreuten Lichte eines sonnenhellen Julimittags ausgesetzt.

Anfangswerth des Hypochlorits für 1 Ccm. 5,47 Ccm. As_2O_3
Werth der unterchlorigen Säure für 1 Ccm. 1,18 Ccm. As_2O_3
Dem Gesammthypochloritsauerstoff in 1 Ccm. entsprechen . . . . . 6,65 Ccm. As_2O_3.

Temperatur 19°.

Versuch Nr. 26	Im Dunkeln	$k = 0{,}00127$
Versuch Nr. 27	Am Licht	$k = 0{,}00156$

Diese Zahlen drücken die schon bekannte Thatsache aus, dass das Licht in nicht sehr starkem Maasse beschleunigend auf die Chloratbildung einwirkt.

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über theoret. u. physik. Chem. I, 225.

C. Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Alkalichloride.

In der früheren Abhandlung wurde auf die schon von Gay-Lussac und von Williamson erkannte Thatsache hingewiesen, dass unterchlorige Säure mit Alkalichloriden sich ziemlich lebhaft umsetzt unter Bildung von Chlorat und freiem Chlor, und dass nach dem Befunde der Analyse Anfangs- und Endzustand bei dem Vorgange durch die Gleichung

$$NaCl + 6HOCl = NaClO_3 + 3H_2O + 3Cl_2 \qquad (10)$$

wiedergegeben werden.[1])

Wir sprachen die Ansicht aus, dass der Vorgang dadurch zu Stande käme, dass die unterchlorige Säure auf Chlorionen oxydirend wirke:

$$\overline{Cl} + 3HOCl = Cl\overline{O_3} + 3\overset{+}{H} + 3\overline{Cl} \qquad (11)$$

und dann die frei gewordene Salzsäure in bekannter Weise mit weiterer unterchloriger Säure freies Chlor giebt:

$$3\overset{+}{H} + 3\overline{Cl} + 3HOCl = 3H_2O + 3Cl_2. \qquad (12)$$

Diese Auffassung kann aber vor eingehender Kritik nicht bestehen. Denn nach Gleichung (11) entständen durch den Vorgang, wenn ein Chlorion oxydirt wird, deren drei neue, und das ist doch nicht gut denkbar. Die Gleichung (11) wird, wenn man je ein Chlorion links und rechts weglässt, übereinstimmend mit derjenigen, nach welcher die Selbstzersetzung der unterchlorigen Säure erfolgt:

---

[1]) Man könnte diesen Vorgang auch — und zwar vielleicht einfacher — durch die Formel

$$NaCl + 3Cl_2O = NaClO_3 + 3Cl_2 \qquad (10a)$$

zur Darstellung bringen. — In einer Lösung von unterchloriger Säure in Wasser herrschen ja unzweifelhaft die Gleichgewichte:

$$Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2HOCl \rightleftarrows \overset{+}{H} + Cl\overline{O}.$$

Wenn in der vorstehenden Abhandlung für die nicht ionisirten Moleküle in solchen Lösungen stets die Formel HOCl gebraucht wird, so geschieht das wesentlich deshalb, weil diese Formel grade die Verhältnisse der unterchlorigen Säure zu den Hypochloriten am einfachsten zu formuliren gestattet. Man überzeugt sich aber leicht, dass die im Abschnitt B beschriebenen Thatsachen auch eine Formel

$$NaOCl + 2Cl_2O = NaClO_3 + 2Cl_2$$

nicht ausschliessen, so lange man die Wiedererzeugung von Cl_2O durch Einwirkung von Chlor auf Hypochlorit als momentan verlaufend ansehen darf.

Da bei unserer Unkenntniss über den in der wässrigen Lösung von unterchloriger Säure herrschenden Zustand auch die Frage, ob im einen oder anderen Falle Cl_2O oder HOCl oder beide wirksam seien, nicht zu beantworten ist, glaube ich mich damit begnügen zu dürfen, hier anzudeuten, dass diese Frage zur Zeit eine ganz offene ist.

$$3\,HOCl = 3\overset{+}{H} + Cl\overline{O_3} + 2\,\overline{Cl}. \qquad (12)$$

An eine katalytische Beschleunigung dieses Vorganges durch Chloride darf man aber auch nicht denken. Die Gleichung, welche den Anfangs- und Endzustand bei der ohne Sauerstoffentwicklung verlaufend gedachten Selbstzersetzung reiner unterchloriger Säure wiedergiebt:

$$5\,HOCl = \overset{+}{H} + Cl\overline{O_3} + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (14)$$

lässt dies bei Hinblick auf Gleichung (10) sofort erkennen.

Vielleicht giebt nun aber die Gleichung (10) bezw. (10a) den Vorgang seinem wirklichen Verlaufe nach wieder, und entspricht es seiner Natur nicht, wenn man versucht, sie in Gleichungen von Theilvorgängen aufzulösen. Eine Verfolgung der Reactionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung habe ich bisher unterlassen, da die Schwierigkeiten, welche die Deutung der Beobachtungen an anderen höher molekularen Vorgängen bietet, in meinem Falle eine Klärung der Angelegenheit nicht erhoffen liessen.

Ich habe mich begnügt, durch die folgenden Versuche festzustellen, dass in der That von den etwa hierbei in Frage kommenden Neutralsalzen die Chloride in ihrem Verhalten gegenüber unterchloriger Säure eine Sonderstellung einnehmen. Zu diesem Zwecke wurden je 20 Ccm. von 5-fach normalen Lösungen von Natriumchlorid, Natriumchlorat und Natriumnitrat mit je 5 Ccm. einer Lösung von unterchloriger Säure versetzt, von der 1 Ccm. 6,25 Ccm. 0,1-n-As_2O_3 entsprach. Die Mischungen wurden unter Lichtabschluss bei Zimmertemperatur neben einander stehen gelassen und von Zeit zu Zeit vor jeder Probenahme 10 Minuten lang mit einem Luftstrom abgeblasen zur Entfernung etwa entstandenen freien Chlors.

Uebersicht 6.

Versuch Nr.	Art des in der Lösung vorhandenen Neutralsalzes	5 Ccm. der Lösung verbrauchen Ccm. As_2O_3			
		Anfangs	nach 1 St. 10 Min.	nach 4 St. 10 Min.	nach 6 St. 10 Min.
28	NaCl	6,25	5,13	4,20	3,70
29	$NaClO_3$	6,18	5,95	5,85	5,80
30	$NaNO_3$	6,25	6,15	5,95	5,90

Man sieht, bei Gegenwart von Chlorat oder Nitrat beträgt der Verlust an unterchloriger Säure nur 5—6 % (zum grossen Theil wohl in Folge von Verflüchtigung der Säure beim Lufteinblasen), während er in der gleichen Zeit durch Anwesenheit von Chlorid auf 40 % steigt. Das Chlorid muss also hier einen ganz besonderen Einfluss auf die unterchlorige Säure haben.

Versuch Nr. 28 zeigt aber auch, mit wie geringer Geschwindigkeit dieser Vorgang verläuft, da in der ersten Stunde auf 1 Ccm. der Lösung nur so viel Hypochloritsauerstoff in Chloratsauerstoff verwandelt wurde, als 0,11 Ccm. As_2O_3 entsprach; noch viel langsamer spielt sich der Vorgang bei geringerer Chloridconcentration ab. Er konnte daher in der That bei allen früher beschriebenen Versuchen als Nebenvorgang vernachlässigt werden, und die obige Schlussfolgerung, dass die Beschleunigung der Chloratbildung durch Chloride nicht auf deren unmittelbarer Einwirkung auf die unterchlorige Säure beruht, erhält ihre Bestätigung. Dieser Vorgang ist es nun aber, welcher die früher bei der Chloratbildung aus Hypochloritlösungen stets beobachtete Bildung von Chlorgas bedingte. Dieses tritt nicht auf, solange noch Hypochlorit vorhanden ist; erst von dem Augenblick an, in welchem der noch vorhandene Hypochloritsauerstoff nur der unterchlorigen Säure entspricht, bildet diese, auf Chlorid einwirkend, Chlorat unter Chlorentwicklung. Dieser Vorgang setzt die Umwandlung des Hypochloritsauerstoffs fort; sie ist also in Wirklichkeit mit dem Verschwinden des Hypochlorits nicht völlig beendet, erfolgt aber jetzt mit so stark verminderter Geschwindigkeit, dass nur in langen Zeiten ein Fortschreiten in der Abnahme des Hypochloritsauerstoffs bemerkbar wird, wie es einige der oben mitgetheilten Versuchsreihen erkennen lassen. Völlig beendet ist die Reihe der Vorgänge erst, wenn aller Hypochloritsauerstoff verschwunden ist. Bei Versuch Nr. 6 war dies z. B. nach 4 Wochen eingetreten. Um eine möglichst glatte Chloratbildung zu erzielen, wird man die Concentration der freien unterchlorigen Säure thunlichst gering wählen, was immer am besten durch einen möglichst kleinen Chlorüberschuss erzielt wird, den man dann zweckmässig in der Hitze sich bethätigen lässt. Dies entspricht Gay-Lussac's Vorschrift für die Herstellung chlorsaurer Salze.

Nachschrift.

Nach Abschluss der vorstehenden Arbeit kommen einige Bemerkungen von W. v. Tiesenholt[1]) zu meiner Kenntniss, in denen er sich mit der Frage der Einwirkung unterchloriger Säure auf Chloride beschäftigt. Er dampft eine mit unterchloriger Säure versetzte Kochsalzlösung „ziemlich lange zur vollständigen Trockne" ab und findet, dass der Trockenrückstand schwach alkalisch reagirt. Dass die hier aufgetretenen Umsetzungen von der Luftkohlensäure beeinflusst waren, findet er selbst. Deshalb wird eine concentrirte Chlornatriumlösung bei Gegenwart von unterchloriger Säure längere Zeit „im Vacuum in einem kohlensäurefreien Luftstrom" destillirt, und nun reagirt sie wiederum schwach alkalisch. Selbst wenn man von dem Einwande absieht, dass hier das Alkali des Glases eine Rolle gespielt haben kann, zeigen diese Versuche nur die bekannte Thatsache der Hydrolyse unterchlorigsaurer Salze Es handelt sich hier um folgende neben einander auftretenden Gleichgewichte:

1. $NaCl + HOCl \rightleftarrows NaOCl + HCl$,
2. $NaOCl + H_2O \rightleftarrows NaOH + HOCl$,
3. $HOCl + HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2$,

von denen die an sich nur in sehr geringem Umfang von links nach rechts verlaufenden Umsetzungen 1. und 2. durch dauernde Verflüchtigung kleiner Mengen von unterchloriger Säure oder von Chlor merklich werden können.

Man darf aber aus solchen Beobachtungen nicht auf andere Verhältnisse schliessen. Dass die zur Deutung der Versuche von v. Tiesenholt aufgestellte Gleichung

$$HOCl + NaCl = NaOH + Cl_2$$

keine thatsächliche Bedeutung hat, zeigt ein einfacher Versuch. 50 Ccm. Chlorwasser, dessen Chlorgehalt 0,0632 Grm. activem Sauerstoff entsprach, wurden mit 4 Ccm. n-NaOH, d. h. mit 1 Aequivalent Natronhydrat auf 2 Aequivalente Chlor versetzt. Die Lösung enthielt nunmehr 0,0632 Grm. Sauerstoff als unterchlorige Säure. Also grade umgekehrt liegen die

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 30.

Dinge als v. Tiesenholt vermuthet; sie entsprechen der Gleichung:

$$NaOH + Cl_2 = NaCl + HOCl.$$

Dieser Umsatz ist natürlich nichts als die Reaction des Chlors auf Hydroxylionen:

$$\overline{OH} + Cl_2 = HOCl + \overline{Cl}.$$

Dass dieser Vorgang erst durch eine gewisse Wasserstoffionenconcentration seine Grenze findet, hat Jakowkin[1]) ganz eingehend dargethan. Damit erledigt sich auch die Annahme, dass ein Gleichgewicht

$$2NaOH + Cl_2 \rightleftarrows NaOCl + NaCl + H_2O$$

existirt; dieser Vorgang verläuft vollständig. Dass das Hypochlorit in kleinem Umfange der Hydrolyse unterliegt, ist eine Sache für sich. Bei der Herstellung festen Chlorkalks spielt die Hydrolyse naturgemäss eine ganz andere Rolle als in Lösung, entsprechend den Unterschieden heterogenen und homogenen Gleichgewichtes. Den hierauf bezüglichen beachtenswerthen Hinweisen v. Tiesenholt's will ich mit meinen Bemerkungen nicht entgegentreten.

Sie zeigen aber schon, dass seine Vermuthung, bei der Einwirkung vor unterchloriger Säure auf Chloride spiele der Vorgang:

$$NaCl + HOCl = NaOH + Cl_2$$

eine Rolle, falsch ist. Sofort bewiesen wird das auch dadurch, dass nach obiger Formulirung die unterchlorige Säure bald neutralisirt und ihrer Wirksamkeit beraubt werden müsste, während der Vorgang erst mit dem Verbrauch allen Hypochloritsauerstoffs sein Ende findet. Uebrigens verläuft er, wie gezeigt, quantitativ nach Gleichung (10), die Chlorentwicklung ist also kein Nebenvorgang.

Der Hinweis auf die interessanten Beobachtungen von Iseliwanow hat mit obigen Dingen wenig zu thun. Die schönen Versuche von Péchard[2]) zeigen, dass das Freiwerden von Alkali bei der Einwirkung oxydirender Stoffe auf Jodkalium durch die Eigenthümlichkeiten der Ueberjodsäure bedingt wird.

Dresden, 24. Januar 1901.

---

[1]) A. a. O. [2]) Compt. rend. **130**, 1705.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIV. Zur Kenntniss der Para-Toluolsulfinsäure;[1])

von

Ernst von Meyer.

Nach eigenen Versuchen und den Untersuchungen von Dr. R. Nake und Dr. M. Gmeiner.)

Obwohl die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe Gegenstand eingehender, ausgezeichneter Untersuchungen von R. Otto und seinen Schülern gewesen sind, so fehlt es doch nicht an Lücken in unseren Kenntnissen von dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen. Die nachfolgenden Untersuchungen bilden einen Theil von Arbeiten, die zu dem Zwecke unternommen sind, solche Lücken durch gründliche Erforschung der leicht zugänglichen Para-Toluolsulfinsäure auszufüllen.

Das den Sulfinsäuren $R'SO_2H$ eigenthümliche Wasserstoffatom bestimmt, Dank seiner Beweglichkeit, den Gang vieler ihrer Reactionen. In dieser Hinsicht erinnert das chemische Verhalten der Sulfinsäuren an das der Aldehyde, aber auch an das von Bisulfiten, bezw. von schwefliger Säure.

So ist in Abschnitt I gezeigt, dass die p-Toluolsulfinsäure sich mit dem Formaldehyd in Folge der Wanderung ihres Wasserstoffatoms vereinigt. Das bemerkenswerthe Verhalten des dadurch entstandenen p-Tolylsulfoncarbinols: $(C_6H_4(CH_3).SO_2.CH_2OH$ ist eingehend beschrieben.

Der Abschnitt II ist den Produkten der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure gewidmet. Die Natur der dabei entstehenden Verbindungen ist klar erkannt worden. Das Verhalten der Sulfinsäure erinnert an das der schwefligen Säure zu salpetriger Säure, wie ja auch die Sulfinsäure sich, analog der schwefligen Säure, mit Hydroxylamin umsetzt:[2])

---

[1]) Aus den Berichten der mathemat.-physik. Classe der Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig für 1900, S. 124—139.

[2]) Vergl. Hälssig, Dies. Journ. [2] 56, 228; Raschig, Ann. Chem. 241, 176 (schweflige Säure und Hydroxylamin).

$$C_6H_4(CH_3)SO_2H + H_2N.OH = H_2O + C_6H_4(CH_3)SO_2.NH_2$$
$$HSO_2OH + H_2N.OH = H_2O + H_2N.SO_2OH.$$

In dem Abschnitt III ist die eigenthümliche Zersetzung des p-toluolsulfinsauren Anilins behandelt; hierbei erfolgt neben einer intramolekularen Oxydation, deren Produkt p-toluolsulfonsaures Anilin ist, ein verwickelter Reduktionsvorgang, der neben einem blauen Farbstoff eine Base, das Thioparatolyl-Anilin $C_6H_4(CH_3)S.C_6H_4NH_2$ liefert. Man wird dabei an die leichte Spaltung (intramolekulare Oxydation und Reduktion) der p-Toluolsulfinsäure in p-Toluolsulfonsäure, das sogenannte p-Toluoldisulfoxyd und Wasser erinnert.

Entsprechende Versuche mit anderen Salzen der p-Toluolsulfinsäure sind begonnen, besonders um die noch unbekannten Thiobasen, die zu näherer Untersuchung einladen, gründlich kennen zu lernen.

Endlich ist noch das Verhalten des p-toluolsulfinsauren Tetramethylammoniums beschrieben, das sich glatt in Trimethylamin und Methyltolylsulfon spaltet (Abschnitt IV).

I. Einwirkung von Formaldehyd auf p-Toluolsulfinsäure.

p-Tolylsulfoncarbinol, $C_6H_4(CH_3).SO_2.CH_2(OH)$.[1])

Während bei den Versuchen, Acetaldehyd und Benzaldehyd mit p-Toluolsulfinsäure in Wechselwirkung zu bringen, keine Produkte der letzteren zu erzielen waren, vielmehr nur die Säure sich in bekannter Weise in p-Toluolsulfonsäure und das sogenannte p-Toluoldisulfoxyd zerlegte, gelang es leicht, Formaldehyd mit der Sulfinsäure zu vereinigen, gemäss der Gleichung:

$$H_2CO + C_6H_4(CH_3)SO_2.H = C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2(OH).$$

Das bewegliche Wasserstoffatom der Säure wandert zum Sauerstoffatom des Aldehyds und vermittelt so die Vereinigung.

Zur Gewinnung des neuen Körpers löst man 30 Grm. p-Toluolsulfinsäure in 20 Grm. 40 procent. Formaldehyd unter

---

[1]) Vergl. besonders die Inaug.-Dissert. von Dr. R. Nake (Rostock) Dresden 1898.

Erwärmen auf. Zusatz von starker Salzsäure beschleunigt die Reaction. Die beim Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wird abgepresst und nach dem Trocknen im Exsiccator aus Benzol umkrystallisirt; sie bildet breite Nadeln, schmilzt bei 90°, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether. Schon durch Kochen mit Wasser, Erhitzen für sich, sowie durch kalte Natronlauge spaltet sie sich in ihre Componenten.

Analyse:

0,1593 Grm. gaben 0,3017 Grm. CO_2 und 0,0812 Grm. H_2O.
0,1617 Grm. gaben 0,307 Grm. CO_2 und 0,0862 Grm. H_2O.
0,2023 Grm. lieferten 0,2577 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2OH$:	Gefunden:		
C	51,61	51,64	51,76	—
H	5,39	5,67	5,92	—
S	17,20	—	—	17,52 %

Nach ihrem chemischen Verhalten ist diese Verbindung p-Tolylsulfoncarbinol, $C_6H_4(CH_3).SO_2.CH_2OH$. Sein Essigsäureester bildet sich durch Erhitzen mit Acetanhydrid, aus dem er sich in Prismen von 78° Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2OCOCH_3$ abscheidet.

0,140 Grm. gaben 0,2683 Grm. CO_2 und 0,06875 Grm. H_2O.
0,1456 Grm. gaben 0,2805 Grm. CO_2 und 0,075 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	52,63	52,28	52,54 %
H	5,26	5,46	5,72 „.

Aus dem Alkohol das entsprechende Chlorid darzustellen, gelang weder durch Einwirkung von Salzsäure, noch mittelst Fünffach-Chlorphosphor. Wohl aber entsteht beim Behandeln von p-Tolylsulfoncarbinol (10 Grm.) mit PCl_5 (11 Grm.) in Chloroformlösung und durch Zerlegung des Produktes mit Wasser der Phosphorsäurester des Carbinols:

$$(C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2O)_3PO.$$

Der nach längerem Stehen des Produktes mit Wasser erstarrte Körper liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol langgestreckte Tafeln von 146° Schmelzpunkt, die obige Zusammensetzung hatten:

0,126 Grm. gaben 0,2195 Grm. CO_2 und 0,059 Grm. H_2O.
0,128 Grm. gaben 0,2247 Grm. CO_2 und 0,0535 Grm. H_2O.

0,2165 Grm. lieferten 0,0415 Grm. $Mg_2P_2O_7$.
0,2225 Grm. lieferten 0,04075 Grm. $Mg_2P_2O_7$.
9,219 Grm. gaben 0,256 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $(C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2O)_3PO$:	Gefunden:			
C	47,84	47,51	47,88	—	—
H	4,48	5,20	4,64	—	—
P	5,15	—	—	5,33	5,10 %
S	15,94	—	—	—	16,08 „.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak, worin sich das Tolylsulfoncarbinol leicht löst, und durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhält man das Di-Tolylsulfonmethylamin, $(C_6H_4(CH_3).SO_2.CH_2)_2NH$, in langen dünnen Nadeln von 158° bis 160° Schmelzpunkt:

$$2C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2OH + NH_3 = H_2O + (C_6H_4(CH_3).SO_2.CH_2)_2NH.$$

Durch Erwärmen mit Natronlauge wird dieses Amin leicht in Ammoniak, Formaldehyd und p-Toluolsulfinsäure gespalten. Die Analyse ergab obige Zusammensetzung:

0,1492 Grm. gaben 0,2974 Grm. CO_2 und 0,08 Grm. H_2O.
0,1352 Grm. gaben 0,2695 Grm. CO_2 und 0,0672 Grm. H_2O.
0,178 Grm. gaben 6,1 Ccm. N bei 10,5° und 763 Mm.
0,164 Grm. gaben 0,218 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $(C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2)_2NH$:	Gefunden:			
C	54,40	54,34	54,35	—	—
H	5,38	5,96	5,52	—	—
N	3,97	—	—	4,11	—
S	18,13	—	—	—	18,28 %.

Durch Anwendung trocknen Ammoniaks (Einwirkung von Gas oder alkoholischem H_3N auf die ätherische Lösung des Carbinols) erhält man überraschender Weise p-toluolsulfinsaures Ammon neben Formaldehyd.

Während letzterer in der Lösung nachzuweisen war, lieferte das ausgeschiedene Salz, das den richtigen Stickstoffgehalt besass[1]), durch Zerlegen mit Salzsäure die gegen 90° schmelzende Sulfinsäure, mit Silbernitrat das toluolsulfinsaure Silber (0,1977 Grm. gaben 0,08175 Grm. Ag = 41,3 %, be-

[1]) 0,1646 Grm. gaben 11,6 Ccm. N bei 13° und 746 Mm. = 8,17 %.
0,1707 Grm. gaben 12,0 Ccm. N bei 17° und 761 Mm. = 8,13 %, berechnet sind 8,09 %.

rechnet 41,07 % Ag). — Dasselbe Silbersalz scheidet sich direct aus, wenn das Carbinol in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt wird. Auch das p-toluolsulfinsaure Kupfer bildet sich beim Vermischen der Lösungen von Kupferacetat und Carbinol (hellgrüner Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_6H_4(CH_3)SO_2)_2Cu + 3H_2O$.

Durch Einwirkung von Anilin auf die ätherische Lösung des Tolylsulfoncarbinols entsteht bemerkenswerther Weise das dem letzteren entsprechende Anilid, $C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2.NHC_6H_5$, in schönen, schwach gelblichen flachen Nadeln von 137° Schmelzp.

0,1385 Grm. gaben 0,3277 Grm. CO_2 und 0,0721 Grm. H_2O.
0,1815 Grm. gaben 0,428 Grm. CO_2 und 0,09605 Grm. H_2O.
0,1346 Grm. lieferten 6,6 Ccm. N bei 13° und 750 Mm.
0,2203 Grm. gaben 10,9 Ccm. N bei 13° und 738 Mm.

	Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2(NHC_6H_5)$:	Gefunden:			
C	64,37	64,53	64,31	—	—
H	5,75	5,78	5,92	—	—
N	5,36	—	—	5,71	5,67 %.

Ein ebenfalls überraschendes Resultat liefert die Oxydation des Tolylsulfoncarbinols. Fügt man Kaliumpermanganat-Lösung zu seiner wässrigen oder Eisessig-Lösung, so tritt sofort Entfärbung ein, und ein weisser Niederschlag entsteht. Wenn 1 At. Sauerstoff auf 2 Mol. des Carbinols verbraucht ist, entfärbt sich zwar auch bei weiterem Zusatz von Permanganat die Flüssigkeit, jedoch unter Bildung von Manganhyperoxyden.

Der etwa $^1/_{10}$ des angewandten Carbinols betragende weisse Niederschlag krystallisirt in Rhomboëdern am besten aus Aceton, da er in Alkohol, Aether, Benzol kaum löslich ist. Nach der Analyse und ihrem Verhalten ist diese Verbindung das Di-p-tolyldisulfon,

$$\begin{matrix} C_6H_4(CH_3)SO_2 \\ | \\ C_6H_4(CH_3)SO_2 \end{matrix},$$

aus dem Carbinol durch Abspaltung von Formaldehyd und Oxydation der nascirenden Toluolsulfinsäure entstanden:

$$2C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2OH + O = 2H_2CO + \begin{matrix} C_6H_4(CH_3)SO_2 \\ | \\ C_6H_4(CH_3)SO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

0,1628 Grm. gaben 0,324 Grm. CO_2 und 0,0665 Grm. H_2O.
0,1387 Grm. gaben 0,2755 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O.
0,2075 Grm. gaben 0,313 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:		
C	54,19	54,28	54,17	—
H	4,52	4,54	4,69	—
S	20,65	—	—	20,75 %.

Das Disulfon, welches sich gegen 210°, ohne zu schmelzen, zersetzt, ist gegen wässrige Alkalien ziemlich beständig; von alkoholischen wird es schnell zersetzt. Durch Erhitzen des Disulfons mit alkoholischem Ammoniak (auf 130°) entstand neben p-toluolsulfinsaurem Ammon p-Toluolsulfonamid, das an seinem Schmelzpunkt und der Krystallform erkannt wurde:

$$\begin{matrix} C_6H_4(CH_3)SO_2 \\ C_6H_4(CH_3)SO_2 \end{matrix} + 2H_3N = \begin{matrix} C_6H_4(CH_3)SO_2.NH_4 \\ C_6H_4(CH_3)SO_2.NH_2 \end{matrix}.$$

Löst man das Disulfon in Phenylhydrazin, so erfolgt starke Gasentwicklung (Stickstoff); man fügt zur Mässigung der Reaction Aether hinzu. Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmilzt gegen 162° und ist das p-toluolsulfinsaure Phenylhydrazin; das neben diesem erwartete Phenylhydrazid der Sulfonsäure ist offenbar durch das überschüssige Phenylhydrazin reducirt worden:

$$C_6H_4(CH_3)SO_2NH.NHC_6H_5 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.NH_2 =$$

$$N_2 + C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)SO_2.NH_3.NHC_6H_5.$$

0,1418 Grm. des Salzes gaben 13,7 Ccm. N bei 21° und 750 Mm. = 10,85 % N; berechnet 10,67 % N.

Der Vergleich des obigen Carbinols mit dem von Otto[1]) dargestellten p-Tolylsulfonäthylalkohol, $C_6H_4(CH_3)SO_2.CH(CH_3)OH$, ergiebt trotz der analogen Zusammensetzung bedeutsame Verschiedenheiten, die zum Theil auf die grössere Unbeständigkeit des ersteren zurückzuführen sind. So kann der Tolylsulfonäthylalkohol zur entsprechenden Säure oxydirt werden, während sich das Tolylsulfoncarbinol dabei spaltet. Ferner ist hervorzuheben, dass das aus letzterem mit wässrigem

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 355.

Ammoniak erhaltene sekundäre Amin kein salzsaures Salz bildet, die homologe Verbindung aber basische Eigenschaften besitzt (Otto, a. a. O. S. 359).

II. Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure.[1])

R. Otto[2]) und seine Schüler hatten zuerst die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzol- und p-Toluolsulfinsäure untersucht, jedoch den dabei gewonnenen Produkten nicht die richtige Zusammensetzung ertheilt. W. Königs[3]) erkannte die aus Benzolsulfinsäure hervorgehenden Verbindungen als Abkömmlinge des Hydroxylamins: nämlich Di- und Triphenylsulfonhydroxylamin. — In analoger Weise wurden aus p-Toluolsulfinsäure die zwei p-Tolylsulfonverbindungen gewonnen und untersucht; hierbei ergab sich, dass die Tritolylsulfonverbindung, der nach Königs die Formel $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3NO$ beizulegen wäre, das Tritolylsulfonamid, $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3N$ ist. Im Anschluss daran wurde auch das Mono-p-tolylsulfonhydroxylamin dargestellt.

Di-p-Tolylsulfonhydroxylamin, $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOH$.

Diese Verbindung ist das erste Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure (in Alkohol oder Eisessig gelöst):

$$2\,C_6H_4(CH_3)SO_2H + NOOH = H_2O + (C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOH.$$

Vortheilhafter ist die Darstellung nach Königs' Methode, da die salpetrige Säure weiter einwirkt: durch Lösen von p-Toluolsulfinsäure in verdünnter Natronlauge unter Zusatz von Natriumnitrit, so dass auf 1 Mol. der letzteren 2 Mol. Sulfinsäure kommen. Diese Lösung giesst man langsam in verdünnte Salzsäure (Erwärmung ist zu vermeiden). Der so erhaltene weisse flockige Niederschlag liefert aus verdünntem Alkohol Nadeln, die gegen 125° unter Zersetzung schmelzen und obige Zusammensetzung haben.

---

[1]) Vergl. R. Nake's Dissertation.

[2]) Otto u. Ostrop, Ann. Chem. 141, 370; Otto u. Gruber, das. 145, 19.

[3]) Ber. 11, 616 u. 1590.

0,226 Grm. gaben 0,4095 Grm. CO_2 und 0,0886 Grm. H_2O.
0,245 Grm. gaben 0,4428 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O.
0,1696 Grm. gaben 0,3 Ccm. N bei 10° und 733 Mm.
0,1729 Grm. gaben 6,4 Ccm. N bei 10° und 742 Mm.
0,1692 Grm. lieferten 0,2293 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOH$:	Gefunden:				
C	49,27	49,42	49,29	—	—	—
H	4,39	4,36	4,49	—	—	—
N	4,10	—	—	4,27	4,33	—
S	18,77	—	—	—	—	18,63 %

Das Ditolylsulfonhydroxylamin wird zwar aus seiner Lösung in Alkalien durch Säure unverändert gefällt, ist jedoch nicht als Natriumsalz darin enthalten; vielmehr spaltet es sich in 2 Mol. Sulfinsäure und salpetrige Säure:

$$(C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOH + 3\,NaOH = NOONa + 2\,C_6H_4(CH_3)SO_2Na + 2\,H_2O.$$

Dies ergiebt sich daraus, dass die alkoholische Lösung der Verbindung auf Zusatz von Natriumäthylatlösung p-toluolsulfinsaures Natrium abscheidet, aus dem durch Salzsäure die reine Sulfinsäure ausgefällt wurde. Zum Ueberfluss wurde das Salz mit Jodmethyl auf 100° erhitzt und als Umsetzungsprodukt das p-Tolylmethylsulfon, $C_6H_4(CH_3).SO_2.CH_3$, erhalten (Schmelzp. 86°. Bei der Analyse gefunden 56,9 % C und 6,15 % H, berechnet 56,5 % und 5,9 % H.). Beim Ansäuern der alkalischen Lösung des Di-p-tolylsulfonhydroxylamins condensirt sich die salpetrige Säure mit der Sulfinsäure zu dieser Verbindung.

Dass der letzteren die angenommene Constitution wirklich zukommt, ergiebt sich aus ihrer Umwandlung in ihr Benzoyl-Derivat, $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOCOC_6H_5$. Man suspendirt sie in Wasser, fügt Benzoylchlorid, sodann Pottasche-Lösung hinzu und schüttelt; vorübergehend löst sich die Ditolylverbindung und an ihrer Stelle scheidet sich ein Körper aus, der nach Umkrystallisiren aus Alkohol Rhomboëder von 186° Schmelzpunkt liefert. Durch Erhitzen mit wässrigem Alkali wird er verseift, und Benzoësäure, sowie p-Toluolsulfinsäure sind als Zersetzungsprodukte nachzuweisen. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0,2015 Grm. gaben 0,4185 Grm. CO_2 und 0,089 Grm. H_2O.
0,2205 Grm. lieferten 6,4 Ccm. N bei 19° und 744 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	56,63	55,64	—
H	4,27	4,90	—
N	3,15	—	3,25 %.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische oder Eisessig-Lösung des Ditolylsulfonhydroxylamins bilden sich schnell reichliche Mengen der oben erwähnten Tritolylsulfonverbindung, welche nach der Analyse, sowie nach ihrer glatten Entstehung aus der obigen Ditolylverbindung und Toluolsulfinsäure, als Tritolylsulfonamid, $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3N$, anzusprechen ist. Dieses scheidet sich, als schwer löslich, in rhombischen Blättchen von 184° Schmelzpunkt aus. Eine grosse Zahl von Analysen wurde ausgeführt, um die Frage sicher zu entscheiden, ob nicht doch das Tritolylsulfonhydroxylamin vorläge, $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3NO$. Die ausserordentliche Schwerverbrennlichkeit des Körpers erklärt die zu niedrigen Zahlen für Kohlenstoff, während die übrigen Werthe unbedingt für die Formel des Tritolylsulfonamids sprechen.

0,1368 Grm. gaben 0,2585 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O.
0,1908 Grm. gaben 0,360 Grm. CO_2 und 0,0809 Grm. H_2O.
0,1872 Grm. gaben 0,354 Grm. CO_2 und 0,0827 Grm. H_2O.
0,1790 Grm. gaben 0,3389 Grm. CO_2 und 0,073 Grm. H_2O.
0,3037 Grm. gaben 8,0 Ccm. N bei 9° und 766 Mm.
0,4002 Grm. gaben 9,9 Ccm. N bei 11° und 756 Mm.
0,2703 Grm. gaben 7,4 Ccm. N bei 14° und 745 Mm.
0,5322 Grm. lieferten 12,7 Ccm. N bei 11° und 764 Mm.
0,218 Grm. lieferten 0,317 Grm. $BaSO_4$.
0,2355 Grm. lieferten 0,3417 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3N$:		Berechnet für $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3NO$:	
C	52,61		50,91 %	
H	4,33		4,25 „	
N	2,92		2,08 „	
S	20,04		19,39 „.	
	Gefunden:			
C	51,55	51,46	51,57	51,64 %
H	5,13	4,70	4,90	4,50 „
N	3,19	2,93	3,16	2,86 „
S	20,01	19,96	—	—.

Dieselbe Verbindung bildet sich übrigens schon beim Erhitzen des Ditolylsulfonhydroxylamins in Eisessiglösung unter Abspaltung von Stickstoffoxyden. Aus diesem Grunde ist ihre Entstehung aus der Di-Verbindung und p-Toluolsulfonchlorid (in Pyridinlösung), wobei salpetrige Säure auftritt, nicht beweiskräftig für die Annahme einer Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$(C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOH + C_6H_4(CH_3)SO_2Cl = HCl + (C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOSO_2C_6H_4(CH_3).$$

Die gleichzeitige Bildung von salpetriger Säure weist deutlich auf eine Zersetzung des Ditolylsulfonhydroxylamins hin. — Dagegen spricht die glatte Entstehung der Tri-Verbindung durch gelindes Erwärmen von gleichen Mol. p-Toluolsulfinsäure und Di-p-tolylsulfonhydroxylamin in Eisessiglösung, wobei keine salpetrige Säure auftritt, klar für die Constitution: $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_3N$:

$$C_6H_4(CH_3)SO_2H + (C_6H_4(CH_3)SO_2)_2NOH = H_2O + (C_6H_4(CH_3)SO_2)_3N.$$

p-Tolylsulfonhydroxylamin, $C_6H_4(CH_3)SO_2.NH(OH)$.

Entsprechend der Angabe von Piloty[1]), welcher das Phenylsulfonhydroxylamin kennen lehrte, wurde die oben genannte Verbindung dargestellt: durch allmähliches Eintragen von in Alkohol gelöstem p-Toluolsulfonchlorid (110 Grm.) in die weingeistige Lösung von Hydroxylamin (aus 130 Grm. salzsaurem Hydroxylamin nach Wohl bereitet). Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mehrmals mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des letzteren erhält man eine Krystallmasse, die aus warmem Wasser, besser aus Benzol oder Chloroform-Petroläther umkrystallisirt wird. Die bei 148° schmelzende Verbindung (verfilzte Nadeln) ist in den üblichen Solventien löslich.

0,1734 Grm. gaben 0,2858 Grm. CO_2 und 0,0787 Grm. H_2O,
0,1612 Grm. gaben 0,2655 Grm. CO_2 und 0,0715 Grm. H_2O.
0,2284 Grm. gaben 15,3 Ccm. N bei 13,5° und 757 Mm.
0,2079 Grm. gaben 13,4 Ccm. N bei 14° und 745 Mm.
0,2315 Grm. lieferten 0,282 Grm. $BaSO_4$.

[1]) Ber. 29, 1560.

	Berechnet für $(C_6H_4(CH_3)SO_2)NHOH$:	Gefunden:	
C	44,92	44,95	44,90 %
H	4,82	5,05	4,93 „
N	7,50	7,86	7,45 „
S	17,10	16,18 %.	

Das p-Tolylsulfonhydroxylamin wird leicht von wässrigen Alkalien gelöst und verseift. Mit Natriumäthylat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung behandelt, bildet es das Natriumsalz, $C_6H_4(CH_3)SO_2.NH.ONa$, als weisse Fällung.

0,377 Grm. desselben gaben 0,127 Grm. Na_2SO_4 = 10,93 % Na, berechnet 11,0 %.

Die beiden Hydroxylaminwasserstoffe sind durch Benzoyl vertretbar, und zwar gelingt deren Einführung durch Schütteln der wässrigen Lösung von Tolylsulfonhydroxylamin mit Benzoylchlorid und Pottasche; der dabei ausgeschiedene, in sechseckigen Tafeln krystallisirende Körper schmolz bei 120° und hatte die Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)SO_2.NO(COC_6H_5)_2$.

0,2057 Grm. gaben 0,4807 Grm. CO_2 und 0,0834 Grm. H_2O.
0,1411 Grm. gaben 4,6 Ccm. N bei 15° und 750 Mm.

	Berechnet für $(C_6H_4(CH_3)SO_2)NO(COC_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	63,80	63,74 %
H	4,30	4,50 „
N	3,55	3,77 „.

Versuche, statt Benzoyl das Radical p-Tolylsulfon mittelst dessen Chlorid in das p-Tolylsulfonhydroxylamin einzuführen, ergaben einmal leicht das oben beschriebene Tri-p-tolylsulfonamid, aber stets unter Entwicklung von salpetriger Säure (z. B. beim Zusammenbringen beider Verbindungen in Pyridinlösung oder in ätherischer Lösung mit fester Pottasche). Unter anderen Bedingungen entstand überraschender Weise das oben (S. 171) beschriebene Di-p-tolyldisulfon, $C_6H_4(CH_3)SO_2.SO_2C_6H_4(CH_3)$, als nämlich das p-Tolylsulfonhydroxylamin in wässriger Lösung bei 70° mit geschmolzenem p-Tolylsulfonchlorid und Pottasche behandelt wurde. Der ausgeschiedene, gegen 210° unter Zersetzung schmelzende Körper hat die Eigenschaften und Zusammensetzung des Disulfons.

0,1852 Grm. gaben 0,3702 Grm. CO_2 und 0,0793 Grm. H_2O.
0,1566 Grm. gaben 0,3125 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O.
0,1925 Grm. gaben 0,2899 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_6H_4(CH_3)SO_2)_2$:	Gefunden:	
C	54,19	54,50	54,42 %
H	4,52	4,76	4,65 „
S	20,65	20,72 %	

Ob diese Reaction unter gleichzeitiger Bildung von Untersalpetrigsäure vor sich geht, ist nicht zu entscheiden gewesen:

$$(C_6H_4(CH_3)SO_2N(OH)H + C_6H_4(CH_3)SO_2Cl$$
$$= C_6H_4(CH_3)SO_2.SO_2C_6H_4(CH_3) + HCl + NOH.$$

III. Verhalten des p-toluolsulfinsauren Anilins beim Erhitzen.[1])

Die vor einiger Zeit gemachte Beobachtung[2]), dass p-toluolsulfinsaures Anilin, für sich erhitzt, einen schönen blauen Farbstoff bildet, regte dazu an, diese eigenthümliche Reaction genauer zu studiren. In der That bilden sich ausser dem Farbstoff mehrere Körper, von denen namentlich eine Base, das p-Thiotolylanilin, $C_6H_4(CH_3)S.C_6H_4NH_2$, zur eingehenderen Bearbeitung einlud. Die Versuche mit dieser Verbindung, ebenso die über das Verhalten anderer Salze der Toluolsulfinsäure (mit organischen Basen) sind zwar noch nicht abgeschlossen, doch mögen die ersteren schon jetzt mitgetheilt werden.

Toluolsulfinsaures Anilin (aus molekularen Mengen der Componenten dargestellt) wird im Oelbade allmählich auf etwa 215° erhitzt; dabei spaltet sich Wasser ab (nahezu 1 Mol. auf 1 Mol. Salz), ausserdem Anilin, schweflige Säure, auch Toluol in geringen Mengen. Die Schmelze färbt sich intensiv blau. Man vermeide, die Temperatur zu hoch zu steigern. Durch wiederholtes Auskochen des Produktes erhält man ein schön krystallisirendes Salz (von 240° Schmelzpunkt), welches sich als p-toluolsulfonsaures Anilin erwies (s. Analysen), demnach

---

[1]) Die in diesem Abschnitt III mitgetheilten Versuche sind meist von Dr. M. Gmeiner ausgeführt.

[2]) Vergl. Hälssig, Dies. Journ. [2] 56, 216.

durch Oxydation des sulfinsauren Salzes entstanden war; aus 500 Grm. des letzteren wurden 160 Grm. jenes Anilinsalzes gewonnen.

Der zähe Rückstand wurde nach Durcharbeiten mit Aether, der wenig aufnahm, auf Thonplatten gestrichen; nach einiger Zeit erhärtete er vollständig. Sodann wurde die Masse mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 Wasser) mehrmals ausgekocht; das schwer lösliche, stark blaugefärbte Salz, welches auf diese Weise erhalten wurde, zerlegte man — zur Gewinnung der Base — mit Ammoniak und nahm mit Aether letztere auf (der Farbstoff bleibt hierbei in der Hauptsache ungelöst).

Die dunkelroth gefärbte ätherische Lösung liefert nach Behandeln mit Thierkohle eine in flachen Nadeln von 72° Schmelzpunkt krystallisirende Base von der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NS$ (50—60 Grm. aus 500 Grm. toluolsulfinsaurem Anilin). — Der zurückbleibende Farbstoff hat tiefblauen metallischen Glanz und muschligen Bruch (Analysen desselben S. 180 Anm.).

Analysen.

p-toluolsulfonsaures Anilin.

0,1919 Grm. gaben 0,4168 Grm. CO_2 und 0,1006 Grm. H_2O.
0,2058 Grm. gaben 0,4460 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O.
0,3026 Grm. gaben 14,3 Ccm. N bei 21° und 758 Mm.
0,2669 Grm. lieferten 0,2358 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für: $C_6H_4(CH_3)SO_2ONH_2C_6H_5$:	Gefunden:	
C	58,87	59,25	59,18 %
H	5,66	5,84	6,07 „
N	5,23	5,35 %	
S	12,08	12,14 „	

Aus dem Salze wurde Anilin, sowie p-Toluolsulfonsäure abgeschieden.

Analyse der Base $C_{13}H_{13}NS$.

0,2163 Grm. gaben 0,5783 Grm. CO_2 und 0,0233 Grm. H_2O.
0,2516 Grm. gaben 0,6712 Grm. CO_2 und 0,1445 Grm. H_2O.
0,1988 Grm. gaben 0,5283 Grm. CO_2 und 0,108 Grm. H_2O.
0,1993 Grm. gaben 12,0 Ccm. N bei 21° und 758 Mm.
0,2492 Grm. lieferten 0,2743 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NS$:	Gefunden:		
C	72,56	72,90	72,73	72,43 %
H	6,04	6,33	6,40	6,03 „
N	6,51	6,82	(6,53 %)[1]	
S	14,90	15,08 %.		

Nach ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten ist diese Base p-Thiotolylanilin oder p-Tolylamidophenylsulfid, $C_6H_4(CH_3)S.C_6H_4NH_2$. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das p-Wasserstoffatom des Anilins durch Thiotolyl ersetzt. Die Reaction, die zur Bildung von p-toluolsulfonsaurem Anilin und p-Thiotolylanilin führt, lässt sich, wie folgt, erklären: Aehnlich der inneren Oxydation, die p-Toluolsulfinsäure selbst erleidet, giebt 1 Mol. ihres Anilinsalzes an ein zweites Mol. 1 Atom Sauerstoff ab:

$$2C_6H_4(CH_3)SO_2.NH_3C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4(CH_3)SO_2.ONH_3C_6H_5 \\ C_6H_4(CH_3)SO.NH_3C_6H_5 \end{matrix}.$$

Der hierbei entstandene Körper, $C_6H_4(CH_3)SONH_3C_6H_5$, verliert 1 Mol. Wasser, geht in das Anilid, $C_6H_4(CH_3)S.NHC_6H_5$, über, welches sich — ähnlich wie Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol — in Thiotolylanilin, $C_6H_4(CH_3)S.C_6H_4NH_2$, umlagert.

Neben dieser Reaction vollzieht sich eine andere, die zur Bildung des schwefelhaltigen Farbstoffs führt, dessen Constitution bislang nicht aufgeklärt ist. Seine Analysen[2]) geben noch nicht Aufschluss, in welcher Beziehung er zu den obigen Produkten der Reaction steht.

---

[1]) Die Zahlen dieser zweiten Stickstoffbestimmung sind verloren gegangen.

[2]) Analysen des blauen Farbstoffs.

0,2011 Grm. gaben 0,5184 Grm. CO_2 und 0,0943 Grm. H_2O = 70,3 % C und 5,22 % H.

0,1897 Grm. gaben 0,4876 Grm. CO_2 und 0,09 Grm. H_2O = 70,11 % C und 5,27 % H.

0,4015 Grm. gaben 0,2930 Grm. $BaSO_4$ = 10,10 % S.

Die Stickstoffbestimmungen verschiedener Präparate gaben schwankende Werthe; hieraus, wie schon aus der Unfähigkeit des Farbstoffs zu krystallisiren, ergiebt sich die Thatsache, dass derselbe nicht chemisch rein darzustellen ist.

Bemerkenswerth ist die reichliche Bildung des Farbstoffs durch Erhitzen des p-toluolsulfinsauren Anilins unter Zusatz von Nitrobenzol (1 Mol.), wobei p-toluolsulfonsaures Anilin ebenfalls entsteht, während sich die obige Base nicht bildet.

Der Farbstoff färbt in alkoholischer Lösung Seide und Wolle schön blau (etwas rothstichig), ist nicht besonders wasch- und lichtecht. — Um ihn wasserlöslich zu machen, wurde er in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf Eis gegossen und aus der abgeschiedenen Sulfonsäure das Natriumsalz bereitet. Jedoch erwies sich dieses als Farbstoff nicht besonders geeignet.

Verhalten des p-Thiotolylanilins, $C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NH_2$.

Diese Base ist so schwach, dass ihre Salze, sogar das schwefelsaure, durch Erwärmen mit Wasser dissociirt werden; man gewinnt ihre Salze rein durch Umkrystallisiren aus überschüssiger Säure: das schwefelsaure bildet Blätter, das salzsaure lange Nadeln. — Als Amidoverbindung lässt sich die Base diazotiren und weiter mit Naphtol, bezw. Sulfonsäuren desselben leicht kuppeln unter Bildung schöner, echter Farbstoffe.

Ueber die Reaction, sowie über Abkömmlinge der Base soll später ausführlich berichtet werden.[1]) Hier seien zwei Derivate kurz beschrieben.

Wie aromatische Amine sich leicht mit Orthoameisenester condensiren lassen, so auch die Base, die leicht die Methinverbindung:

$$CH\begin{cases}NH.C_6H_4S.C_6H_4(CH)_3\\ N.C_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)\end{cases}$$

in schön ausgebildeten Nadeln liefert.

0,2038 Grm. gaben 0,5485 Grm. CO_2 und 0,0992 Grm. H_2O.
0,2047 Grm. gaben 0,5505 Grm. CO_2 und 0,103 Grm. H_2O.

---

[1]) Die eingehende Untersuchung des p-Thiotolylanilins hat Herr Heyduschka, die des p-Thiotolyl-o-toluidins Herr E. Meyer übernommen.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	73,63	73,40	73,36 %
H	5,45	5,40	5,63 „ .

Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Thiotolylanilin leicht zu dem Abkömmling des Phenylthioharnstoffs:

$$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NH.C_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)\end{matrix}$$

welcher Körper in weissen Nadeln von 161° Schmelzpunkt krystallisirt.

0,2058 Grm. gaben 0,5145 Grm. CO_2 = 68,2 % C und 0,0947 Grm. Wasser = 5,15 % H; berechnet 68,57 % C und 5,14 % H.

IV. Verhalten des p-toluolsulfinsauren Tetramethylammoniums.

Da das Verhalten sulfinsaurer Salze beim Erhitzen manche interessante Ergebnisse zu liefern versprach, so habe ich derartige Reactionen zu untersuchen begonnen, und berichte zunächst über das Verhalten des oben genannten Salzes. Aehnlich dem Tetramethylammoniumchlorid zerlegt sich das sulfinsaure Salz in Trimethylamin und Methyl-p-tolylsulfon:

$$(CH_3)_4NCl = (CH_3)_3N + CH_3Cl$$
$$(CH_3)_4N.SO_2.C_6H_4(CH_3) = (CH_3)_3N + CH_3.SO_2.C_6H_4(CH_3).$$

Wie der Versuch ergeben hat, ist diese Spaltung quantitativ. Man kann die Sulfinsäure direct mit der wässrigen Lösung der Ammoniumbase in das Salz überführen oder einfacher das sulfinsaure Natrium mit Tetramethylammoniumchlorid umsetzen und dann erhitzen. 5 Grm. des letzteren, in 40 Ccm. Wasser gelöst, wurden mit 7,3 Grm. p-Toluolsulfinsäure und 45 Ccm. normaler Natronlauge vermischt; die kaum alkalische Lösung wurde im Oelbade abdestillirt, der Rückstand allmählich höher erhitzt; bei etwa 180° (im Oelbade 200°—210°) erfolgte die Hauptreaction unter Schäumen. Das übergehende Trimethylamin wurde von vorgelegter normaler Schwefelsäure aufgefangen; als das Oelbad die Temperatur 240° erreicht hatte, wurde durch einen Wasserstoffstrom alles im Apparat noch befindliche Trimethylamin übergetrieben. Bei der Titrirung ergab sich, dass 44 Ccm.

normaler Schwefelsäure verbraucht waren (etwa 97 % der theoretischen Menge). Der Rückstand, mit absolutem Alkohol ausgezogen, lieferte 7 Grm. reines Methyltolylsulfon vom Schmelzp. 86° (berechnet 7,8 Grm.).

0,1187 Grm. desselben gaben 0,2468 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O.

	Berechnet für $CH_3.SO_2C_6H_4(CH_3)$:	Gefunden:
C	56,5	56,69 %
H	5,9	5,90 „ .

Aus p-toluolsulfinsaurem Tetraäthylammonium bildet sich durch Erhitzen unter Abspaltung von Triäthylamin das Aethyl-p-tolylsulfon vom Schmelzp. 57°.

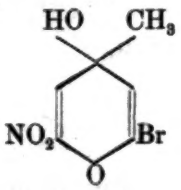
Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate des p-Kresols;

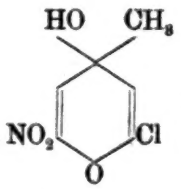
von

Th. Zincke.

(Berichtigung.)

Vor Kurzem habe ich in dieser Zeitschrift[1]) die Einwirkung von salpetriger Säure auf Halogenderivate von Phenolen beschrieben, und bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten von Monobrom- und Monochlor-p-kresol gegen Salpetersäure[2]) erwähnt. Ich theilte mit, dass die genannten Phenolderivate durch concentrirte Salpetersäure in die folgenden Verbindungen übergeführt würden:

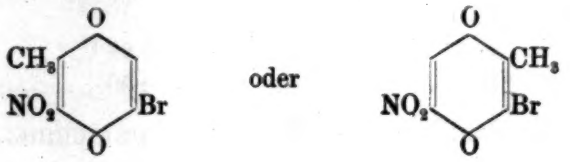




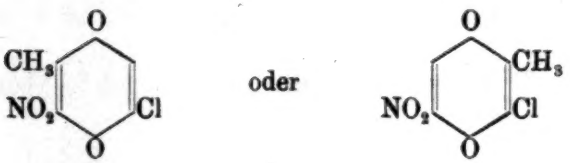
[1]) Dies. Journ. [2] 61, 561.

[2]) Emmerich, Inaug.-Diss., Marburg 1900.

Wie die Fortsetzung der Untersuchung durch Dr. Emmerich ergeben hat, liegt hier ein Irrthum vor; die entstehenden Verbindungen enthalten zwei Atome Wasserstoff weniger als den obigen Formeln entspricht, sie sind keine Oxyketone, keine Chinole, sondern wirkliche Chinonderivate, und müssen durch die Formeln:

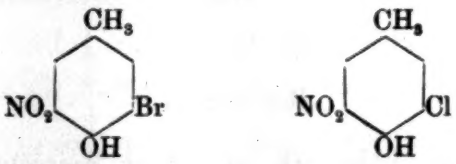


und



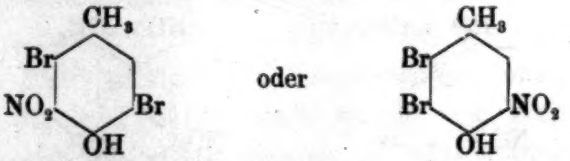
ausgedrückt werden; es findet also neben der Oxydation eine Verschiebung der Methylgruppe statt, welche in Orthostellung zu dem einen Sauerstoffatom tritt.

Zu denselben Chinonderivaten gelangt man, wenn man von den Nitrohalogenderivaten:

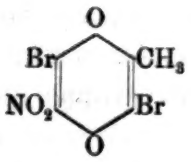
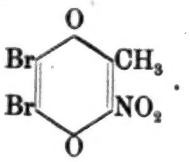


ausgeht, woraus wohl geschlossen werden darf, dass diese Verbindungen als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Monohalogenkresole auftreten. Bei beiden Operationen ist die Ausbeute an Chinon eine gute, es ist Hauptprodukt, nicht Nebenprodukt der Reaction.

Auch das Dibromnitro-p-kresol

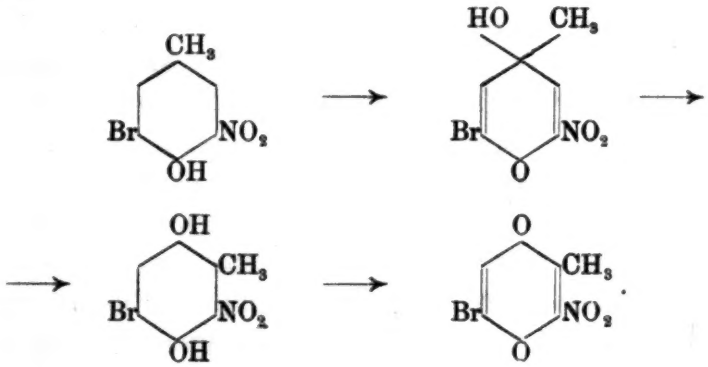


reagirt in derselben Weise, es wird von concentrirter Salpetersäure zu einem Dibromnitro-p-Toluchinon oxydirt, dem eine der folgenden Formeln zukommen muss:

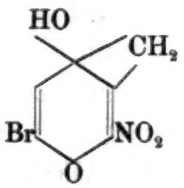



Die Reaction verläuft hier aber viel weniger glatt, ein grosser Theil des Dibromnitrokresols wird weitgehend oxydirt.

Zwischenprodukte haben wir bei diesem Uebergang von p-Alkylphenolen in alkylirte p-Chinone bis jetzt nicht beobachtet, eine Erklärung der Reaction ist daher nicht leicht zu geben. Wahrscheinlich bilden sich zuerst Oxyketone (Chinole nach Bamberger), welche sich in die isomeren Hydrochinone umlagern[1]) und dann zu Chinonen oxydirt werden, z. B.:



Möglich wäre es aber auch, dass die Oxyketone durch die Salpetersäure zunächst in Verbindungen, wie:



übergehen, welche sich sofort in das beständige Chinon umlagern.

Ob es sich hier um eine allgemein gültige Reaction handelt, haben wir noch nicht entscheiden können, wir vermuthen

[1]) Vergl. die Untersuchungen von Bamberger über Chinole, Ber. 33, 3600.

aber, dass viele p-Alkylphenole, welche Brom und die Nitrogruppe enthalten oder diese aufnehmen können, sich ähnlich verhalten werden. Kann die Nitrogruppe nicht eintreten, so scheint die Reaction in anderer Weise zu verlaufen, wenigstens haben wir aus dem Tribrom-p-Kresol bis jetzt kein Nitrobromtoluchinon erhalten können.

Die erwähnten Nitrohalogenderivate des p-Toluchinons sind gut charakterisirte Verbindungen; sie lassen sich durch vorsichtige Reduktion in die zugehörigen Nitrohalogenhydrochinone überführen, während durch stärkere Reduktion die entsprechenden Amidoverbindungen entstehen.

Nitrochlor-p-Toluchinon (2,4 oder 4,2, $CH_3 = 1$) krystallisirt aus Benzin-Benzol in schönen, goldglänzenden, breiten Nadeln oder Blättchen, welche unter Zersetzung bei 128° schmelzen. Sodalösung wirkt nur sehr langsam ein, Natronlauge löst sofort unter Zersetzung. Mit Anilin bildet das Chinon, ohne dass Chlor austritt, ein dunkelbraunrothes, schwer lösliches Anilid, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Amidochlor-p-Toluhydrochinon (2,4 oder 4,2, $CH_3 = 1$). Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhält man das salzsaure Salz, welches in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, die sich leicht bräunen. Die freie Base lässt sich leicht mit essigsaurem Natron abscheiden, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 160°—162° unter Zersetzung schmelzen; ihre Triacetylverbindung krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in langen feinen Nadeln vom Schmelzp. 198°.

Die Amidoverbindung unterliegt leicht der Oxydation, ihre Lösung in Alkali färbt sich rasch braun, von Eisenchlorid wird sie zu einer chinonartigen Verbindung (Oxy-o-Imidochinon?) oxydirt, welche aus Alkohol in fast schwarzen glänzenden Nadeln krystallisirt.

Nitrobrom-p-Toluchinon (2,4 oder 4,2, $CH_3 = 1$) krystallisirt ähnlich wie die Chlorverbindung, schmilzt unter Zersetzung bei 135°—136°, von Natronlauge wird es zersetzt, mit Anilin entsteht ein bromhaltiges Anilid.

Nitrobrom-p-Toluhydrochinon (2,4 oder 4,2, $CH_3 = 1$) entsteht aus dem Chinon durch Reduktion mit Jodwasser-

stoff oder Zinnchlorür in essigsaurer Lösung in der Kälte. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig wird es gereinigt. Lange gelbe Nadeln, bei 175° schmelzend, in Soda mit dunkelrother Farbe löslich. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure wird es in das Chinon zurückverwandelt. Die Diacetylverbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden vierseitigen Prismen, welche bei 118° schmelzen.

Amidobrom-p-Toluhydrochinon (2,4 oder 4,2, CH_3 = 1). Mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das salzsaure Salz bildet lange spiessige Nadeln, welche sich leicht dunkel färben. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Nädelchen, welche bei 148°—149° unter Dunkelfärbung schmelzen. Die alkalische Lösung oxydirt sich rasch; Eisenchlorid erzeugt ein schwarzes stickstoffhaltiges Chinon. (Oxy-Imidochinon ?). Die Triacetylverbindung bildet büschelig gruppirte Nädelchen, welche bei 203°—204° schmelzen.

Nitrodibrom-p-Toluchinon (2,4,5 oder 2,5,4, CH_3 = 1). Krystallisirt aus Benzin-Benzol in schönen goldglänzenden Blättchen oder Tafeln; es schmilzt bei 175°—180° unter Dunkelfärbung und lebhafter Gasentwicklung, zeigt aber schon von 165° an Zersetzung. Von Natronlauge wird es zersetzt, mit Anilin entsteht ein dunkelbraunes Anilid.

Nitrodibrom-p-Toluhydrochinon (2,4,5 oder 2,5,4 CH_3 = 1). Lässt sich am besten mit Hülfe von Jodwasserstoff darstellen. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt es in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 157°—158° schmelzen In Alkalicarbonat löst es sich mit tiefrother Farbe.

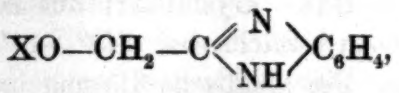
Marburg, Februar 1901.

Ueber aromatische Phenoxacetamidine;

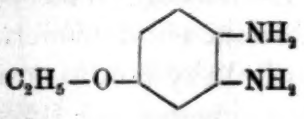
von

Georg Cohn.

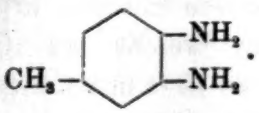
Verbindungen aromatischer Diamine mit Phenoxacetsäuren (Phenoxylessigsäuren) sind noch nicht bekannt. Mir schienen die betreffenden Derivate gewisser o-Diamine physiologisches Interesse bieten zu können. Ihrer Constitution nach sind es Amidine von der Formel



in der X ein Alphyl bedeutet. Die Darstellung geschieht durch Erhitzen des Gemenges der Componenten auf höhere Temperatur. Die Isolirung und Reinigung der Reaktionsprodukte bietet manchmal insofern Schwierigkeiten, als die Empfindlichkeit der o-Diamine die Entstehung von Farbstoffen bewirkt, die den Amidinen oft hartnäckig anhaften. Ihre vollkommene Reinheit erzielt man mittelst der Chlorhydrate, welche charakteristische Eigenschaften aufweisen. Die angewandten Basen waren das o-Amidophenetidin



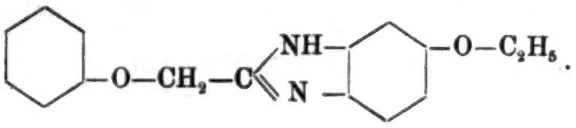
und das Toluylendiamin



I. Verbindungen des Aethoxyphenylendiamins.

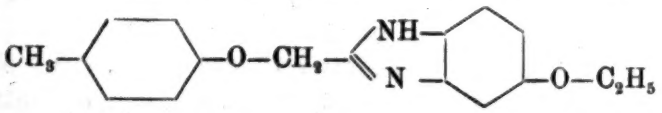
Gleiche Theile Phenoxacetsäure und Aethoxyphenylendiamin werden ungefähr eine halbe Stunde lang auf 140°—160° erhitzt, wobei viel Wasser entweicht. Die blaue Schmelze wird noch heiss mit dem gleichen Volumen Benzol gemischt und erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Aus je 3,5 Grm. der Bestandtheile wurden 5,5 Grm. der in Blättchen krystallisirenden Verbindung erhalten. Da sie in Methylalkohol leicht, in Benzol sehr schwer löslich ist, so ging das Umkrystallisiren leicht von statten. Schmelzp. 168°—169°. Das Chlorhydrat wird aus Wasser, von dem es reichlich aufgenommen wird, durch Salzsäure in weissen Flocken ausgefällt. Es schmilzt über 100°, verliert hierbei anscheinend Wasser, erstarrt bei ca. 120°, um

sich schliesslich bei ca. 205° wieder zu verflüssigen. Das Sulfat bildet in Wasser fast unlösliche Flocken. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in feinen Blättchen vom Schmelzp. 211°—212°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die angenommene Formel des Amidins:



	Berechnet:	Gefunden:
N	10,45	10,77 %.

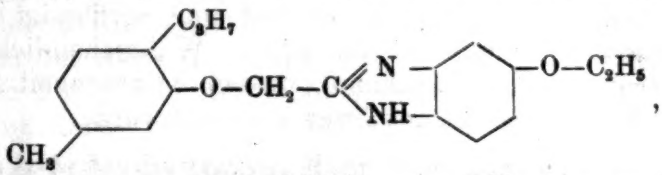
m-p-Kresoxymethyl-äthoxybenzimidazol,



entsteht durch halbstündiges Erhitzen von 2 Th. Amidophenetidin mit 2,3 Th. p-Kresoxacetsäure auf 170°. Die Schmelze wird mit ca. 15 Th. Benzol angerührt und wie oben verarbeitet. Der Verbindung haftet ein grünlicher Farbstoff an, der allmählich von selbst erblasst. Sie wird zunächst aus Aceton-Petroläther umkrystallisirt, wobei man die anfangs ausfallenden gefärbten Schmieren beseitigt, später aus verdünntem (ca. 60 procent.) Alkohol. Feine weisse Blättchen. Schmelzp. 145°—146°. Die benzolische Mutterlauge wird zweckmässig auf Chlorhydrat verarbeitet. Das Pikrat ist ein fein krystallinischer, in heissem Alkohol schwer löslicher Niederschlag vom Schmelzp. 226°—227° (unscharf).

Den blauen Farbstoff, welcher diesen Amidinen oft anhaftet, kann man durch vorsichtige Anwendung von Zinkstaub beseitigen. Besser ist es aber, die Substanzen mit Salzsäure zu behandeln, welche den Farbstoff leicht aufnimmt, ohne die entstandenen Chlorhydrate zu lösen.

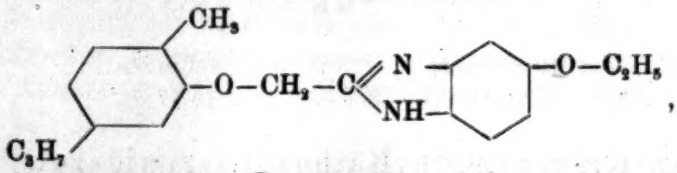
m-Thymoxymethyl-Aethoxybenzimidazol,



wird durch ca. 1 stündiges Erhitzen von 3 Th. Base und 4,5 Th. Thymoxacetsäure auf 140°—150° erhalten. Die in Benzol gelöste Schmelze wird mit conc. Salzsäure verrieben und der bläulich-weisse, in quantitativer Ausbeute entstandene Niederschlag des Chlorhydrates aus Wasser, in dem er sehr schwer

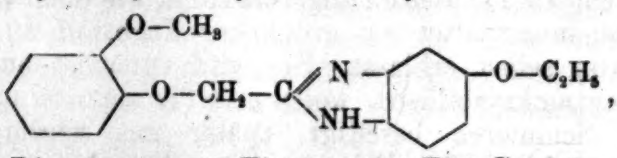
löslich ist, umkrystallisirt. Wendet man Alkohol an, so behält das Salz stets eine bläuliche oder röthliche Nüance. Blättchen. Schmelzp. 208° (aus Alkohol), 206° (aus Wasser); unscharf. Schmelzp. der Base 84°—86° aus Aether-Ligroïn. Sie ist in Ligroïn mässig löslich. Schmelzp. des Pikrates 194°, umkrystallisirt aus viel Alkohol.

Die isomere Carvacrolverbindung,



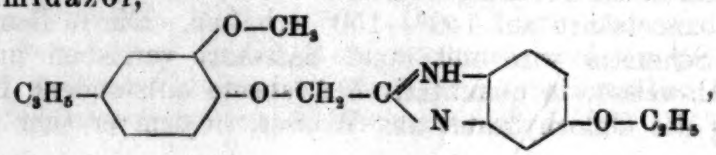
wird analog dargestellt. Das Amidin wird aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak frei gemacht und aus Aether-Petroläther unter Beseitigung rother Schmieren umkrystallisirt. Schmelzp. 124°—125°. Das Pikrat — gelbe grünstichige Blättchen — schmilzt bei 204° (aus Alkohol).

μ-Guajakoxymethyl-Aethoxybenzimidazol,



aus 3 Th. Diamin und 3,8 Th. (ber. 3,4 Th.) Guajakoxacetsäure. Verarbeitung des Reactionsproduktes mittelst des Chlorhydrates, das sich bequem aus viel Wasser umkrystallisiren lässt und in voluminösen, kugelförmig gruppirten Nadeln ausfällt. Es ist in Salzsäure unlöslich. Schmelzpunkt der wie oben gewonnenen Base 122°—123°. Sie bildet Nädelchen, die meist ganz schwach violett gefärbt sind. Das Pikrat wird aus der Benzollösung des Amidins durch ätherische Pikrinsäurelösung ausgefällt. Es krystallisirt aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in grossen, schönen, grünlichen Nadeln, die, langsam erhitzt, bei 173°—174° schmelzen. Taucht man aber das mit der Substanz beschickte Capillarröhrchen in ein auf 125° erhitztes Bad, so schmilzt sie, wird dann wieder fest und verflüssigt sich bei Steigerung der Temperatur bei 174°. Wahrscheinlich enthält die Verbindung Krystallalkohol, dessen Anwesenheit ihr Verhalten beim Schmelzen unschwer erklären würde.

Zur Darstellung von m-Eugenoxymethyl-Aethoxybenzimidazol,

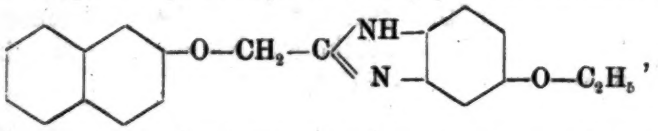


erhitzt man 2 Th. Base und 3 Th. Säure $^1/_2$ Stunde lang auf ca. 160°. Die Wasserabspaltung beginnt schon bei 140°. Das Chlorhydrat bildet Kugeln grünlich gefärbter Nadeln. Ausbeute quantitativ. Dieselbe Krystallform hat die Base. Schmelzp. 75°—76°. Pikrat, in ätherischer Lösung dargestellt, schmilzt bei 125° und krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen.

Bei der Analyse des Amidins wurden

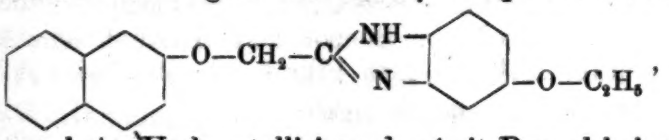
	berechnet:	gefunden:
N	8,3	8,18 %.

m-α-Naphtoxymethyl-Aethoxybenzimidazol,



aus 2 Th. Diamin und 2,7 Th. Naphtoxacetsäure. Die Schmelze wird mit Aether verrieben, in dem das Amidin fast unlöslich ist. Es ist in Benzol sehr schwer löslich und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190°; Pikrat wird von Alkohol schwer aufgenommen. Schmelzp. 227°—228° bei langsamem Erhitzen.

Bei der Gewinnung der isomeren β-Naphtolverbindung,

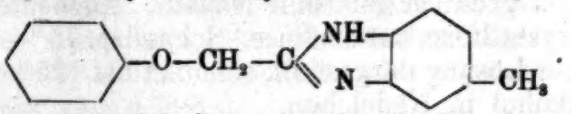


erhielt man beim Umkrystallisiren der (mit Benzol behandelten) Schmelze aus Methylalkohol eine geringe Menge weisser Blättchen, die sich bei höherer Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen. Aus der Lösung krystallisirt hierauf nach Zusatz von Benzol, ev. nach Verdampfung des Methylalkohols, das bei 163°—165° schmelzende Benzimidazol aus. Seine Reinigung bot Schwierigkeiten, weil sich während des Umkrystallisirens ein orange-brauner Farbstoff bildete, der sich mit grüner Fluorescenz in Benzol und Alkohol löst. Ein ähnlicher Körper entsteht auch bei der Darstellung des Phenoxacetamidins. Er bildet ein prachtvoll rothviolett sich lösendes Chlorhydrat. Das salzsaure Salz des Amidins bräunt sich bei 200° und schmilzt unscharf bei 221°, das Pikrat bei 249°—250° unter stürmischer Zersetzung nach vorhergehendem Sintern.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. hatten in bekannter Freundlichkeit die physiologische Prüfung der oben beschriebenen Derivate der Phenoxacet-, Thymoxacet- und Guajakoxacetsäure übernommen. Nach ihrer Mittheilung (Dezember 1898) konnte keine bemerkenswerthe physiologische Wirkung beobachtet werden.

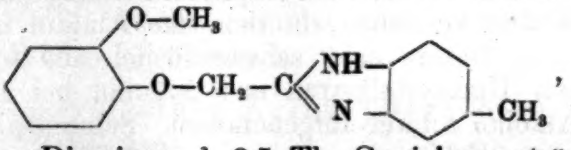
II. Verbindungen des Toluylendiamins.

Phenoxymethyl-Methylbenzimidazol,



1,2 Th. Base und 1,7 Th. Säure werden $^3/_4$ Stunde lang auf 150° erhitzt. Die erstarrte Schmelze wird mit Aether extrahirt und das ungelöste Pulver aus verdünntem Alkohol (60%—70%) umkrystallisirt. Schmelzp. 170°—171°, in heissem Benzol leicht löslich. Das Chlorhydrat ist ein weisser flockiger, dem gefällten Chlorsilber ähnlicher Niederschlag. Das Pikrat, aus Benzol-Aether gelber Niederschlag, aus Alkohol Nädelchen, ziemlich leicht löslich. Schmelzp. 216°—217°.

Guajakoxymethyl-Methylbenzimidazol,

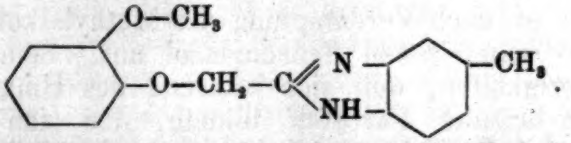


aus 1,5 Th. o-Diamin und 2,5 Th. Guajakoxacetsäure. Wird mittelst des Chlorhydrates gereinigt. Sternförmig gruppirte Nädelchen aus Aether-Petroläther. Schmelzp. 78°—80° (aus verdünntem Alkohol), in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich. Das Pikrat schmilzt bei 179°.

Die Analyse des Amidins ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,45	10,58 %.

Eugenoxymethyl-Methylbenzimidazol,



Die Base besteht aus glänzenden Blättern, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, kann auch aus Aether-Petroläther umkrystallisirt werden. Schmelzp. 71°—73°. Das Pikrat schmilzt bei 132°.

Stickstoffgehalt der Base:

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,09	9,25 %.

Ueber die Einwirkung von Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine;

von

Iwan Bewad.

(Schluss.)

II. Nitroparaffine und Zinkalkyle.

Auf 1 Mol. Nitroparaffin wurden 2 oder 3 Mol. Zinkalkyl angewandt. Der $^1/_2$—2 Lit. fassende Kolben wurde mittelst Kork mit eingesetztem 1 Cm. weitem Rohr mit Seitenröhrchen geschlossen, das letztere mit dem Kohlensäureballon in Verbindung gesetzt und in das verticale Rohr ein Tropftrichter eingesetzt; aus letzterem wurde die ätherische oder Benzollösung von Nitroparaffin zu der im Kolben befindlichen ätherischen oder Benzollösung von Zinkalkyl gegossen. Ist die ganze Substanzmenge zugegossen, so wird der Tropftrichter herausgenommen und das Seitenröhrchen wie auch das Verticalrohr mittelst Quecksilberventil und Kautschukschlauch mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt. Der Kolben wurde dabei einige Tage lang in Eiswasser stehen gelassen.

Einige Stunden oder Tage nachher fingen die Gase an, sich zu entwickeln; schied sich kein Gas mehr aus, so wurde der Kolben aus dem Eiswasser genommen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis der Inhalt nicht mehr rauchte, was einige Wochen bis Monate lang dauerte.

Die Zersetzung mit Eiswasser wurde, wie oben bei Salpetrigsäureester angegeben, ausgeführt. Dabei erfolgte Erwärmung, Gasentwicklung und Bildung von Zinkoxydhydrat, sowie einer Reihe von neutralen und basischen Produkten. Nachher wurden die flüchtigen Produkte mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure angesäuert, die obere ätherische bezw. Benzolschicht von der unteren wässrigen getrennt und letztere direct destillirt, bis etwa die Hälfte oder zwei Drittel der Flüssigkeit übergegangen war. So wurden die Produkte in drei Theile getheilt: A) die in ätherischer bezw. Benzollösung enthaltenen neutralen, in Wasser

schwer- oder nichtlöslichen Substanzen; sie enthielten zwei Nitroparaffine: das zur Reaction genommene und das andere, complicirtere, B) die in der überdestillirten wässrigen Lösung enthaltenen neutralen, in Wasser leicht löslichen Produkte; sie enthielten primäre, dem Alkyl des Zinkalkyls entsprechende Alkohole, und C) die in der rückständigen wässrigen Lösung vorhandenen salzsauren Salze der zwei verschiedene Substituenten enthaltenden β-Dialkylhydroxylamine.

1. Nitroäthan und Zinkäthyl.[1])

Zur Lösung von 350 Grm. Zinkäthyl in 210 Grm. Aether wurden ziemlich schnell 105 Grm. Nitroäthan unter Kühlen mit Eiswasser und tüchtigem Umschütteln gegossen. Dabei färbte sich die Flüssigkeit orangegelb. Einige Stunden nachher begann Abscheidung eines voluminösen Niederschlages und Bildung eines Gases. Nach 8 Tagen hörte die Gasentwicklung auf. Beim Durchleiten des Gases durch Brom bildete sich nur eine kleine Menge (7 Grm.) eines schweren, süsslich riechenden, bei 130°—160° siedenden Oeles; mit rauchender Schwefelsäure verminderte sich das Gasvolum etwa um ein Zehntel, wonach das Gas circa 10 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Aethylen, enthielt; der Rest bestand aus Aethan, da er Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss 3,7 : 1 enthielt, statt 4 : 1 für Aethan.

3—4 Tage nach Anfang der Reaction erschien in der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag, der auf den Wänden und am Boden des Kolbens eine Kruste von Krystallen bildete. Die Krystalle enthielten 44,91 %, 45,07 % und 45,39 % Zn; ber. für $(C_2H_5NO_2 . 2\,Zn(C_2H_5)_2 — C_2H_6)$ 44,67 % Zn; mit Wasser zersetzten sie sich unter Bildung von brennbarem Gas, Zinkoxydhydrat und einem öligem Produkte; das letztere wurde mit Wasserdampf abdestillirt, und im Destillate nach Ansäuern mit

[1]) Nach meiner vorläufigen Mittheilung über die Reaction des Nitroäthans mit Zinkäthyl (J. d. russ. chem. Ges. 18, 426) hat J. Kissel auch in vorläufiger Mittheilung (das. 19, 109) über analoge Versuche berichtet; er zeigt, dass die ursprünglichen Reactionsprodukte zwei Substanzen enthalten mit verschiedenem Zinkgehalt, die nach Zerlegen mit Wasser Nitroäthan und zwei basische Produkte mit hydroxylaminähnlichen Eigenschaften liefern. Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche wurde nicht publicirt.

Salzsäure das Oel getrennt und fractionirt; es siedete bei 110°—115°, eine kleine Menge ging bei 115°—130° über.

Der bei 110°—115° siedende Theil erwies sich mit Nitroäthan identisch, der höher siedende Theil (115°—130°) enthielt ausser Nitroäthan noch secundäres Nitroparaffin, das bei 57° schmelzendes Pseudonitrol bildete, also secundäres Nitrobutan darstellte. — Die vom Oele getrennte salzsaure wässerige Schicht hinterliess beim Eindampfen fast gar kein Salz.

Nach Verlauf von 7 Tagen fingen die Krystalle ihre Form an zu verändern und verschwanden bald. Nach 10 Tagen wurde der Kolben aus dem kalten Wasser genommen und bei 8°—10° zwei Monate lang stehen gelassen, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln nur sehr wenig rauchte. Dann wurde er mit Eiswasser, wie bei Salpetrigsäureester, zersetzt, was unter Entwicklung von brennbarem Gas und Zinkoxydhydrat geschah. Die flüchtigen Producte wurden dann mit Wasserdampf abdestillirt und aus dem Destillate, wie bei Salpetrigsäureester, die Producte abgeschieden und untersucht.

A) Die ätherische Schicht des Destillates, mit $CaCl_2$ getrocknet, gab bei der Destillation folgende Fractionen: 1. bis 40° (Aether), 2. 40°—110°, 3. 110°—115° u. 4. Rest.

Die Portion (3) löste sich fast vollständig in Alkalien und zeigte Nitrolsäurereaction; die dabei gebildete Säure schmolz bei 81°, wie Aethylnitrolsäure[1]); also bestand diese Portion aus Nitroäthan.

Die Portion (2) war ein Gemisch von Aether und Nitroäthan.

Die Portion (4) zeigte ausser Nitrolsäure- noch Pseudonitrolreaction; das Pseudonitrol schmolz bei 57°—58°, wie Butylpseudonitrol[2]); also enthielt diese Portion secundäres Nitrobutan. Alle Portionen enthielten ein in Alkalien unlösliches, bei 180°—181° unter 752 Mm. siedendes Oel mit 9,98 % N und vom spec. Gew.: $D\frac{0}{0} = 1{,}1741$. Es erfuhr durch Reductionsmittel keine Aenderung, war also kein tertiäres Nitroparaffin; seine Constitution blieb bisher unaufgeklärt.

B) Das wässrige Destillat schied mit Pottasche ein

[1]) V. Meyer, Ann. Chem. 175, 89.
[2]) V. Meyer, Das. 180, 136.

Oel (2 Grm.) aus, das bei 78°—80° siedete und bei 71°—73° siedendes Jodid gab; das Oel war also Aethylalkohol.

C) Die nicht überdestillirte salzsaure wässrige Lösung lieferte beim Eindampfen 92 Grm. salzsaure Salze. Mit Aetzkali wurde eine braungefärbte ölige Base ausgeschieden, die mit Wasserdampf ungefärbt überdestillirte. Die mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknete Base siedete unter 756 Mm. bei 155°—158°, unter 8 Mm. bei 57°—58°.

0,1775 Grm. Substanz gaben 0,4007 Grm. CO_2 u. 0,215 Grm. H_2O.
0,1595 Grm. Substanz gaben 0,3584 Grm. CO_2 u. 0,1859 Grm. H_2O.
0,2103 Grm. Substanz gaben 22,2 Ccm. N bei 19° und 764,5 Mm. B.
0,1285 Grm. Substanz gaben 14,2 Ccm. N bei 18° und 751 Mm. B.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO$:	Gefunden:	
C	61,54	61,56	61,27 %
H	12,82	13,45	12,94 „
N	11 97	12,21	12,61 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Benzol ergab folgende Werthe:

1. 0,0302 Grm. Substanz in 13,34 Grm. Benzol. Depression 0,098°.
2. 0,1455 Grm. Substanz in 13,34 Grm. Benzol. Depression 0,355°.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO$:	Gefunden:	
M	117	113	150.

Das salzsaure Salz stellte eine krystallinische, sehr hygroskopische, bei 56°—57° schmelzende Masse dar.

0,2047 Grm. Substanz gaben 0,192 Grm. AgCl.
0,2117 Grm. Substanz gaben 0,1983 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO.HCl$:	Gefunden:	
Cl	23,13	23,2	23,17 %.

Das Salz bildete kein krystallinisches Chloroplatinat und Chloraurat.

Das Oxalsaure Salz (neutrales) stellte ein fein krystallinisches, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether aber nicht lösliches Pulver vom Schmelzp. 114°—114½° dar.

0,2877 Grm. Substanz gaben 0,5448 Grm. CO_2 u. 0,2565 Grm. H_2O.
0,2165 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. N. bei 22° u. 745,5 Mm. B.
0,528 Grm. Substanz gaben 0,0934 Grm. CaO.

	Ber. für $(C_6H_{15}NO)_2C_2H_2O_4$:	Gefunden:
C	51,85	51,64 %
H	9,88	9,91 „
N	8,64	8,46 „
$C_2H_2O_4$	27,78	28,43 „.

Das saure oxalsaure Salz war krystallinisch und schmolz bei 93°—95°.

0,3902 Grm. Substanz gaben 0,1076 Grm. CaO.

Ber. für $C_6H_{15}NO.C_2H_2O_4$:		Gefunden:
$C_2H_2O_4$	43,47	44,32 %.

Die Base reducirte sich mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure zu einem bei 97°—98° unter 741 Mm. siedenden Amin vom spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}7531$ und $D\frac{20}{0} = 0{,}7358$, das bei —15° noch flüssig blieb.

0,2357 Grm. Substanz gaben 0,612 Grm. CO_2 u. 0,3147 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_{15}N$:		Gefunden:
C	71.28	70,81 %
H	14,85	14,83 „.

Es wurden 3,7 Grm. Amin (statt ber. 4 Grm.) aus 5 Grm. Base dargestellt.

Das salzsaure Salz des Amins schmolz bei 118°—120°.

0,1802 Grm. Substanz gaben 0,1878 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_6H_{15}N.HCl$:		Gefunden:
Cl	25,82	25,78 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz schmolz bei 115°—118°, das jodwasserstoffsaure Salz bei 73°—75°.

Das Amin gab bei 118°—120° schmelzendes, in gelben hygroskopischen Krystallen aus concentrirter Lösung im Exsiccator ausgeschiedenes Choraurat und bei 118°—120° schmelzendes, in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes, in Wasser und in absolutem Alkohol sehr leicht lösliches Chloroplatinat, das aus concentrirter alkoholischer Lösung mittelst Aether als dunkelrother, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrender Syrup ausgeschieden wurde.

0,165 Grm. Substanz gaben 0,1439 Grm. CO_2 u. 0,0819 Grm. H_2O.
0,2537 Grm. Substanz gaben 0,0815 Grm. Pt.

Ber. für $(C_6H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
C	23,54	23,78 %
H	5,23	5,49 „
Pt	31,75	32,12 „.

Das Amin erwies sich secundär, da es ein in Alkalien unlösliches krystallinisches, bei 43°—44° schmelzendes, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol

lösliches Benzolsulfonamid und Nitrosamin bildete; das letztere ist eine schwach gelb gefärbte, angenehm aromatisch riechende, bei 202°—203° unter 760 Mm. mit Zersetzung, dagegen bei 87°—88° (bezw. 72°) unter 15—16 Mm. (bezw. 7 Mm.) ohne Zersetzung siedende, in concentrirter Salzsäure lösliche und die Liebermann'sche Reaction auf die Nitrosogruppe zeigende Flüssigkeit vom spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}9373$.[1])

0,1321 Grm. Substanz gaben 0,1287 Grm. $BaSO_4$.
0,2338 Grm. Substanz gaben 46 Ccm. N bei 19° und 750 Mm. B.

	Ber. für $C_6H_{14}N.SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
S	13,28	13,38 %.
	Berechnet für $C_6H_{14}N.NO$:	Gefunden:
N	21,54	22,31 %.

In meinen ersten Mittheilungen über die Reaction von Nitroparaffinen mit Zinkalkylen[2]) habe ich das oben beschriebene Amin $C_6H_{15}N$ für Triäthylamin angesprochen und daraus geschlossen, dass die ursprüngliche Base Triäthylaminoxyd ist, was bei näherer Untersuchung der Substanz und besonders von ihren Reductions- und Oxydationsproducten sich irrthümlich erwies.[3]) Die vor kurzer Zeit von Merling[4]), Wernick und Wolffenstein[5]), Hantzsch und Hilland[6]), Bamberger und Tschirner[7]) erhaltenen Aminoxyde unterscheiden sich ihren Eigenschaften nach von der von mir erhaltenen Base sehr deutlich. Diese reducirt energisch in der Kälte die Salze von Kupferoxyd und Eisenoxyd zu Oxydulsalzen, die von Queck-

[1]) Für bei 72° unter 7 Mm. siedende Substanz von H. Stud. Bronjatowski bestimmt.

[2]) Journ. russ. chem. Ges. 18, 426; 20, 125; 21, 43.

[3]) Georg Wagner hat in der Sitzung der Naturforscher-Gesellschaft der Warschauer Universität vom 11. April 1898 die Vermuthung ausgesprochen, dass es leicht möglich ist, dass die von mir aus Nitroparaffinen erhaltenen Basen, analog den aus Salpetrigsäureestern dargestellten, sich als β-Dialkylhydroxylamine erweisen werden. (Comptes rendus de la section de physique et de chimie de la Société des naturalistes à l'Université de Varsovie 1898. „De l'hydroxylamin"). Meine später beendigten Untersuchungen haben mich zu demselben Schlusse geführt und überzeugt, dass die von mir erhaltenen Basen β-Dialkylhydroxylamine mit zwei verschiedenen Substituenten darstellen.

[4]) Ber. 25, 3123. [5]) Das. 31, 1553.

[6]) Ber. 31, 2058. [7]) Das. 32, 342.

silberoxyd zu Oxydulsalz und Quecksilber, und die Silbersalze zu metallischem Silber. Die Base verändert sich an der Luft, indem sie verharzt und den Geruch nach Aldehyd und Amin entwickelt; nur bei sorgfältigem Schutz vor Luft kann man sie in zugeschmolzenen Röhren jahrelang ohne Veränderung aufbewahren. Die bei der Oxydation mit Kupfersulfatlösung in der Kälte erhaltenen Produkte wurden durch Destillation in neutrale (im Destillate) und basische Substanzen (im Rückstand) getheilt. Das mit Fuchsinschwefligsäure und bei Erwärmen mit ammoniakalischem Silbernitrat die charakteristische Aldehydreaction zeigende Destillat wurde mit Silberoxyd bearbeitet; aus concentrirter, von Silberoxyd abfiltrirter heisser Lösung schieden sich nadelförmige Krystalle von Silbersalzen aus.

0,0273 Grm. Substanz gaben 0,0176 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$:	Gefunden:
Ag	64,66	64,57 %.

Also enthielt das Destillat Acetaldehyd.

Das beim Concentriren der Lösung von Silbersalzen erhaltene Destillat enthielt ein bei 78°—80° siedendes öliges Produkt; mit Pottasche aus wässriger Lösung ausgeschieden roch es aromatisch, in gesättigter Natriumbisulfit-Lösung löste es sich unter Erwärmen, und die dabei gebildete Verbindung schied sich nach einiger Zeit in grossen gut ausgebildeten prismatischen Krystallen aus.

0,171 Grm. Substanz gaben 0,187 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $CH_3.CO.C_2H_5.NaHSO_3.2H_2O$:	Gefunden:
S	15,09	14,97 %.

Diese Substanz ist also Methyläthylketon.

Die bei der Oxydation gebildeten Basen wurden in salzsaure Salze übergeführt; es wurde aus 6 Grm. ursprünglicher Base 4,59 Grm. salzsaurer Salze erhalten, die 0,47 Grm. Salmiak enthielten. Die grösste, bei 96°—99° siedende Portion der aus den Salzen abgeschiedenen Amine gab ein salzsaures, bromwasserstoffsaures Salz und Chloroplatinat von den Schmelzpunkten 117°—118°, 114°—116° und 118°—120°; dieses Amin war also mit dem bei Reduktion der Base erhaltenen identisch.

Bei einem anderen Versuche wurden aus 7,5 Grm. Base 5,46 Grm. salzsaure Salze erhalten, davon 0,56 Grm. in absolutem Alkohol unlöslich (Salmiak); das dem letzteren entsprechende Chloroplatinat löste sich sehr schwer in Wasser.

0,2485 Grm. Substanz gaben 0,1084 Grm. Pt.

	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	43,93	43,62 %.

Aus dem im Alkohol gelösten Salze wurden 3,5 Grm. Amine ausgeschieden und beim Fraktioniren in folgenden Portionen gesammelt.

1. bis 83°, 2. 83°–91°, 3. 91°—97° und 4. 97°—98°.

Die erste Portion zeigte Isonitrilreaction, enthielt also primäres Amin; sie bildete ein bei $121^1/_2{}^0$—$122^1/_2{}^0$ schmelzendes salzsaures Salz und ein in gelben Tafeln krystallisirendes Chloroplatinat, das in drei Krystallisationen 35 %, 34,67 % und 34,47 % Pt enthielt.

0,128 Grm. Substanz gaben 0,0448 Grm. Pt.
0,1612 Grm. Substanz gaben 0,0559 Grm. Pt.
0,0322 Grm. Substanz gaben 0,0111 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_4H_9NH_2HCl)_2PtCl_4$:
Pt	35,07 %.

Diese Portion enthielt also Butylamin.

Die grösste vierte Portion gab ein bei 120°—121° schmelzendes, vollständig mit dem aus dem Reduktionsprodukte erhaltenen identisches Chloroplatinat.

0,1545 Grm. Substanz gaben 0,0498 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,75	32,23 %.

0,2218 Grm. Substanz gaben 0,5733 Grm. CO_2 u. 0,2935 Grm. H_2O.

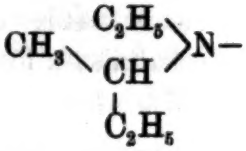
	Berechnet für $C_6H_{15}N$:	Gefunden:
C	71,28	70,49 %
H	14,85	14,70 „.

Diese Portion enthielt also das secundäre Amin $C_6H_{14}NH$.

Die zweite und dritte Portion waren Gemische von den in der ersten und vierten Portion gefundenen Aminen.

Es sind also bei Oxydation der Base folgende Substanzen gebildet: Acetaldehyd, Methyläthylketon, Ammoniak, Butylamin und das sec. Amin: $C_6H_{14}NH$. Die Entstehung

von sec. Amin $C_6H_{14}NH$, Acetaldehyd und Methyläthylketon bei Oxydation der Base zeigt, dass die Base eine Aethyl und secundäres Butyl enthaltende Gruppe:

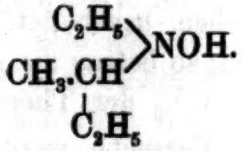


besass, also sind die bei der Oxydation gebildeten Amine secundäres Butylamin und Aethylbutyl-(sec.)-Amin.

Dieselben Produkte wurden auch durch Oxydation der Base mittelst Eisenchlorid erhalten.

Die quantitative Untersuchung der Oxydationsreaktion zeigte, dass ausser dem Sauerstoff des Oxydationsmittels auch Sauerstoff der Base an der Oxydation theilnimmt, wobei der erstere in viel kleinerer Menge, als der zweite, verbraucht wird. Die Stickstoffmenge, die Ammoniak und die Amine bildet, sowie die Menge von primären und secundären Kohlenwasserstoffgruppen, die zu Aldehyden und Ketonen oxydirt wird, unterliegt grossen Schwankungen, und hängt von den Oxydationsbedingungen ab.[1])

Nitroäthan reagirt also mit Zinkäthyl unter Aethanabscheidung und Bildung von Produkten, die beim Zersetzen mit Wasser Aethan, Zinkoxydhydrat, Nitroäthan, sec. Nitrobutan, Aethylalkohol, ein bei 180°—181° siedendes neutrales, nicht genauer untersuchtes Produkt, und als Hauptprodukt eine Base: $C_6H_{15}NO$ bilden; die letztere ist nach ihren reducirenden Eigenschaften, Reduktion zu Aethylbutyl(sec.)-amin und Oxydirbarkeit unter Bildung von Acetaldehyd, Methyläthylketon und Aethylbutyl(sec.)amin β-Aethylbutyl(sec.)-hydroxylamin:



---

[1]) Die von mir bei verschiedenen Temperaturen, Concentrationen und Mengen vom Oxydationsmittel angestellten Versuche sollen die Oxydationsreaction aufklären.

Die Ausbeute des letzteren beträgt 43 % der Theorie.

β-Aethylbutyl(sec.)-hydroxylamin stellt eine farblose, ziemlich dicke, charakteristisch riechende, ätzend-schmeckende Flüssigkeit dar, die in Wasser wenig, dagegen in organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen löslich ist, unter 756 Mm. bei 155°—158°, unter 8 Mm. bei 57°—58° siedet und bei —15° noch nicht erstarrt; ihr spec. Gew. ist $D\frac{0}{0} = 0{,}892$ und $D\frac{20}{0} = 0{,}8757$. Mit metallischem Natrium reagirt die Substanz langsam und bildet dabei eine weisse voluminöse amorphe Masse, die 31,47 % Na enthält, jedoch kein wohl definirtes Produkt darstellt.

Aehnlich reagirt Nitroäthan mit Zinkäthyl in Benzollösung. Aus 100 Grm. Nitroäthan und 350 Grm. Zinkäthyl in 100 Grm. Benzol wurden 115 Grm. salzsaures Salz der Base gewonnen. Die Ausbeute an β-Aethylbutyl(sec.)hydroxylamin betrug in diesem Falle 56 % der Theorie.

Ohne Lösungsmittel ist der Reaktionsverlauf derselbe. In diesem Falle wurden die reagirenden Substanzen in anderem Verhältnisse, als früher, genommen: 3 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Nitroäthan. Aus 10 Grm. Nitroäthan und 44 Grm. Zinkäthyl wurden bei der Reaktion 2580 Ccm. Gas (nach Durchleiten durch Brom bei 0° und 760 Mm. gemessen) gesammelt; berechnet für 44 Grm. Zinkäthyl nach obigem Schema: 2654 Ccm. Gas.

Nach Verlauf von 6—7 Wochen wurde der Kolbeninhalt — eine halbdurchsichtige, fast ganz feste, nicht rauchende Masse — mit Wasser zersetzt; zuvor wurde sie in Aether gelöst, die ätherische Lösung in kleinen Portionen in Eiswasser gegossen und weiter, wie oben angegeben, bearbeitet. Es wurden $10^1/_2$ Grm. salzsaures Salz gewonnen; so betrug die Ausbeute von β-Aethylbutyl(sec.)hydroxylamin 51 % der Theorie.

Bei einem anderen Versuche wurden aus 17 Grm. Nitroäthan und 83 Grm. Zinkäthyl 27 Grm. salzsaures Salz erhalten; also betrug die Ausbeute der Base über 78 % der Theorie.

2. Nitropropan und Zinkäthyl.

Zur Lösung von 217 Grm. Zinkäthyl in 140 Grm. Aether wurden unter Kühlung mit Eiswasser 70 Grm. Nitropropan gegossen. Vier Tage nachher fing ein Gas an sich zu entwickeln; es war stickstofffrei und enthielt, durch Brom geleitet, Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss 3,99:1, statt 4:1 für Aethan. Das Gas bestand hauptsächlich aus Aethan, enthielt nur circa 2,25 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Im Anfange färbte sich die Flüssigkeit orangeroth, die Färbung verschwand aber allmählich. Nach 6—7 Tagen bildete sich an den Wänden und am Boden des Kolbens ein weisser krystallinischer Anflug, der später verschwand. Nach 9 Tagen liess man den Kolben bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf von 2 Monaten wurde der nicht rauchende Kolbeninhalt mit Eiswasser zersetzt; dabei bildeten sich brennbare Gase, Zinkoxydhydrat und mit Wasserdampf flüchtige Produkte; die letzteren wurden im Destillate wie oben in neutrale, in Aether (A) und in Wasser (B) lösliche, und in basische Substanzen (C) getheilt.

A) Die ätherische Lösung, mit $CaCl_2$ getrocknet, gab beim Fraktioniren folgende Fraktionen: 1. bis 40°, 2. 40°—100°, 3. 100°—125° (2 Grm.), 4. 125°—135° (9 Grm.), 5. 135°—145° (2 Grm.), 6. 145°—155° (6 Grm.) und 7. Rest.

Die vierte Fraktion löst sich in Alkalien und bildet eine, wie Propylnitrolsäure, bei 59°—60° schmelzende Nitrolsäure; sie enthielt also Nitropropan.

Die fünfte Fraktion löste sich auch in Alkalien und zeigte Nitrolsäure-, aber auch Pseudonitrolreaktion. Diese letztere trat am deutlichsten bei der sechsten Fraktion hervor; sie bildete mit concentrirter Aetzkalilösung eine feste krystallinische Masse, die in Wasser sich leicht und fast ganz löste; kleine ungelöst gebliebene Menge der Substanz reducirte sich nicht zu Amin, war also kein tertiäres Nitroparaffin. Das aus alkalischer Lösung dargestellte Pseudonitrol schmolz bei 65°—66°, wie Amylpseudonitrol von der Zusammensetzung:

$$(C_2H_5)_2C\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}.$$ [1])

[1]) J. Bewad, Ber. 26, 138; Dies. Journ. [2] 48, 378.

Also enthielt diese Fraktion sekundäres Nitropentan: $(C_2H_5)_2CHNO_2$.[1])

Die siebente Fraktion zeigte auch Pseudonitrolreaktion, enthielt also dasselbe sekundäre Nitroparaffin.

Die erste Fraktion bestand aus Aether, die zweite und dritte waren ein Gemisch von Aether mit Nitropropan.

Also enthielt die ätherische Lösung Nitropropan, sec. Nitropentan und ein in Alkalien unlösliches, genauer nicht untersuchtes Oel.

B) Aus dem wässrigen Destillate schied Pottasche eine ölige, gegen 78° siedende Flüssigkeit aus (2 Grm.), die ein bei 73°—74° siedendes Jodür gab, also Aethylalkohol war.

C) Die wässrige salzsaure Lösung gab beim Eindampfen 70 Grm. salzsaure Salze. Die daraus mittelst Aetzkali ausgeschiedene Base wurde ausgeäthert, mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknet, destillirt; die nach Entfernung von Aether zurückgebliebene Menge gab beim Fraktioniren unter 27 Mm. die bei 86°—86½° siedende Hauptportion; unter 8 Mm. siedet sie bei 65°—67°.

0,183 Grm. Substanz gaben 0,4283 Grm. CO_2 u. 0,2153 Grm. H_2O.
0,2447 Grm. Substanz gaben 24,5 Ccm. N bei 21° und 741 Mm. B

	Berechnet für $C_7H_{17}NO$:	Gefunden:
C	64,12	63,82 %
H	12,97	13,07 „
N	10,69	11,07 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung (nach Raoult-Beckmann) in Benzol ergab folgende Werthe.

1. 0,0729 Grm. Substanz in 6,11 Grm. Benzol. Depression 0,32°.
2. 0,16 Grm. Substanz in 6,11 Grm. Benzol. Depression 0,6°.

Berechnet für $C_7H_{17}NO$:	Gefunden:
131	1. 182 u. 2. 211.

Die Base bildet ein krystallinisches salzsaures Salz vom Schmelzp. 61°—63°.

0,379 Grm. Substanz gaben 0,3274 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{17}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	21,19	21,37 %.

[1]) J. Bewad, Ber. 26, 138—139; Dies. Journ. [2] 48, 379—380.

Das jodwasserstoffsaure Salz ist ein krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Pulver.

0,034 Grm. Substanz gaben 0,0309 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_7H_{17}NO.HJ$:	Gefunden:
J	49,03	49,11 %.

Oxalsaures Salz (neutrales) aus heissem Alkohol umkrystallisirt, im Exsiccator getrocknet, schmolz bei 118°—119°.

0,5968 Grm. Substanz gaben 0,0966 Grm. CaO.

0,179 Grm. Substanz gaben 13,4 Ccm. N bei 19° und 749 Mm. B.

	Ber. für $(C_7H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$:	Gefunden:
$C_2H_2O_4$	25,57	26,01 %
N	7,95	8,47 „.

Die Base wird mit Zinkstaub und Schwefelsäure zu bei 120° bis 122° unter 750 Mm. siedendem Amin reducirt.

Aus 5,3 Grm. Base wurden 6,24 Grm. salzsaures Amin und davon 4,36 Grm. freies Amin gewonnen; berechnet für $C_7H_{17}N.HCl$ und $C_7H_{17}N$ 6,1 Grm. und 4,73 Grm.

Das salzsaure Amin stellte dünne, in Chloroform lösliche, bei 139½°—140° schmelzende Tafeln dar.

0,244 Grm. Substanz gaben 0,2322 Grm. AgCl.

0,1158 Grm. Substanz gaben 0,0108 Grm. N (nach Kjeldahl).

	Berechnet für $C_7H_{17}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	23,43	23,54 %
N	9,24	9,33 „.

Chloroplatinat, auf Thonplatte getrocknet, schmolz zwischen 95° und 102°.

0,1925 Grm. Substanz gaben 0,0577 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,46	29,97 %.

Das Amin erwies sich als secundär, da es keine Isonitrilreaction zeigte, in Alkalien unlösliches Benzolsulfonamid und Nitrosamin bildete. Das Benzolsulfonderivat bildet leicht in heissem absolutem Alkohol lösliche, bei 58°—58½° schmelzende vierseitige Tafeln.

0,1907 Grm. Substanz gaben 0,1766 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_{16}N.SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
S	12,55	12,71 %.

Das Nitrosamin stellt eine gelblich gefärbte, aromatisch riechende, leichte Flüssigkeit dar, die bei 101°—102° unter 16 Mm. siedete und die Liebermann'sche Reaction zeigte.

Die ursprüngliche Base verhält sich zu Oxydationsmitteln dem im vorigen Versuche dargestellten β-Aethylbutyl(sec.)-hydroxylamin analog.

Die bei Oxydation mittelst Kupfersulfat erhaltenen Produkte wurden, wie oben angegeben, in neutrale und basische getheilt. Die neutralen Produkte wurden mit Silberoxyd in der Kälte bearbeitet und die flüchtigen Substanzen abdestillirt; die heisse wässrige, von Silberoxyd getrennte Lösung schied beim Erkalten grosse nadelförmige Krystalle ab; in vier Portionen gesammelt, zeigten sie folgenden Silbergehalt.

0,1577 Grm. Substanz gaben 0,1018 Grm. Ag.
0,1903 Grm. Substanz gaben 0,1228 Grm. Ag.
0,116 Grm. Substanz gaben 0,0748 Grm. Ag.
0,134 Grm. Substanz gaben 0,0868 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$:	Gefunden:			
Ag	64,66	64,55	64,53	64,48	64,77 %.

In den Oxydationsprodukten war also Acetaldehyd enthalten.

Die oben erwähnten abdestillirten flüchtigen Produkte enthielten ein in Wasser etwas lösliches Oel, das mit Pottasche ausgeschieden und getrocknet eine angenehm ketonartig riechende, bei 101°—102° unter 749 Mm. siedende Flüssigkeit darstellte (1,1 Grm. aus 6 Grm. Base).

0,2093 Grm. Substanz gaben 0,4723 Grm. CO_2 u. 0,1925 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5.CO.C_2H_5$:	Gefunden:
C	69,76	68.88 %
H	11,62	11,44 „.

Dieses Oel ist also Diäthylketon.

Die basischen Oxydationsprodukte wurden in salzsaure Salze übergeführt, welche sich in absolutem Alkohol unvollständig lösten; der ungelöste Theil war Salmiak; der in Alkohol gelöste Theil wurde in Chloroplatinat übergeführt, das in absolutem Alkohol nur theilweise sich löste; aus alkoholischer Lösung durch fraktionirte Fällung mittelst Aether wurden zwei Portionen vom Chloroplatinat (zweite und dritte) erhalten, die, wie auch das in Alkohol unlösliche Chloroplatinat (erste

Portion), bei 100° getrocknet, folgenden Platingehalt zeigten: 1. 43,84 %, 2. 33,86 % und 3. 34,04 % Pt.

1. 0,1104 Grm. Substanz gaben 0,0484 Grm. Pt.
2. 0,0189 Grm. Substanz gaben 0,0064 Grm. Pt.
3. 0,1416 Grm. Substanz gaben 0,0482 Grm. Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:

Pt 43,93 %.

Berechnet für $(C_5H_{11}NH_2.HCl)_2PtCl_4$:

Pt 33,5 %.

Also enthielten die basischen Oxydationsprodukte Ammoniak und Amylamin.

Bei einem anderen Oxydationsversuche mit 6 Grm. Substanz wurden 5,35 Grm. salzsaure Salze erhalten (davon 0,34 Grm. Salmiak); die Amine betrugen etwa 3 Grm.; sie wurden beim Destilliren in folgenden Fraktionen gesammelt: 1. bis 97°, 2. 97°—110°, 3. 110°—122° (hauptsächlich 120°—122°) und 4. Rest.

Die erste Portion löste sich leicht in Wasser, bildete ein bei 181°—184° schmelzendes Salz und zeigte Isonitrilreaction (also primäres Amin); das Amin bildete ein Chloroplatinat, das aus Wasser umkrystallisirt Gruppen von orangegelben, nadelförmigen, strahlig angeordneten Krystallen bildete es wurde in zwei Krystallisationen gesammelt, die, bei 100° getrocknet, 34,08 % und 33,51 % Pt enthielten.

0,2177 Grm. Substanz gaben 0,0742 Grm. Pt.
0,1477 Grm. Substanz gaben 0,0495 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_5H_{11}NH_2.HCl)_2PtCl_4$:

Pt 33,5 %.

Diese Portion enthielt also Amylamin.

Die vierte Portion, mit Wasserdampf überdestillirt, ein in Wasser wenig lösliches Oel, zeigte keine Isonitrilreaction; es bildete ein bei 140°—142° schmelzendes salzsaures Salz und ein gegen 100° schmelzendes Chloroplatinat.

0,0875 Grm. Substanz gaben 0,0824 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{17}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	23,43	23,3 %.

0,2102 Grm. Substanz gaben 0,0644 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,46	30,64 %.

Diese Portion enthält also sekundäres, mit dem bei der Reduktion der Base erhaltenen identisches Amin: $C_7H_{16}NH$.

Die zweite Portion löste sich merklich, doch unvollständig in wenig Wasser, die dritte bildete ein für secundäres Amin charakteristisches, in Alkalien unlösliches krystallinisches Benzolsulfonderivat, dessen tafelförmigen Krystalle bei 58° bis $58^1/_2{}^0$ schmolzen.

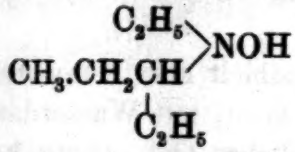
0,1378 Grm. Substanz gaben 0,1281 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_{16}N.SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
S	12,55	12,76 %.

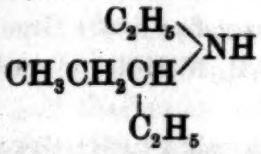
Diese zwei Portionen sind ein Gemisch von den in erster und vierter Portion gefundenen Aminen. Die bei der Oxydation der Base gebildeten Produkte bestanden also aus Ammoniak, Amylamin, sec. Amin: $C_7H_{16}NH$, Acetaldehyd und Diäthylketon.

Ein quantitativer Oxydationsversuch zeigte, dass dabei das Verhältniss des in Reaction getretenen Sauerstoffs des Oxydationsmittels und der zu oxydirenden Base 1:3 oder 1:4 ist, und dass etwa die Hälfte der vorhandenen Aethylgruppen und ein Viertel der sekundären Amylgruppen Acetaldehyd und Diäthylketon bilden und nur $^1/_8$ der ganzen Stickstoffmenge Ammoniak bildet.

Die Bildung von Acetaldehyd und Diäthylketon bei der Oxydation, sowie die übrigen Eigenschaften der Base lassen keinen Zweifel übrig, dass sie β-Aethylamyl(sec.)hydroxylamin:



ist, und die bei Reduktion und Oxydation der Base erhaltenen Amine Aethylamyl(sec.)amin:



und Amyl(sec.)amin (Amino-(3)-pentan): $(C_2H_5)_2CHNH_2$ sind.

Also reagirt Nitropropan mit Zinkäthyl unter Aethanentwicklung und Bildung von Produkten, die beim Zersetzen mit Wasser Aethan, Zinkoxydhydrat, Aethylalkohol, Nitropropan, sec. Nitropentan (Nitro-(3)-pentan) und β-Aethylamyl(sec.)hydroxylamin liefern.

β-Aethylamyl(sec.)hydroxylamin stellt eine farblose, ziemlich dicke, charakteristisch riechende, ätzend schmeckende, in Wasser wenig, dagegen in organischen Lösungsmitteln nach allen Verhältnissen lösliche, bei $167^1/_2^0$ bis 170^0 unter 756 Mm. und bei 65^0—67^0 unter 8 Mm. siedende Flüssigkeit dar; ihr spec. Gew. ist $D\frac{0}{0} = 0{,}8903$ und $D\frac{20}{0} = 0{,}8744$; sie erstarrt im Kältegemisch zu einer krystallinischen Masse, die gegen -8^0 schmilzt.

Die Ausbeute der Substanz beträgt 53 % der Theorie. Bei einem anderen Versuche, in welchem auf 1 Mol. Nitropropan 3 Mol. Zinkäthyl genommen wurde (75 Grm. Nitropropan, 320 Grm. Zinkäthyl und 140 Grm. Aether), wurden 100 Grm. salzsaures Salz der Base erhalten; in diesem Falle betrug also die Ausbeute 71 % der Theorie.

3. Nitromethan und Zinkäthyl.

Da das Nitromethan eine besondere Stellung unter den normalen primären Nitroparaffinen einnimmt und mit Zinkalkylen die Bildung von β-Dialkylhydroxylaminen mit zwei verschiedenen primären Radicalen voraussehen lässt, so wurde es der Untersuchung unterworfen.

25 Grm. Nitromethan, 85 Grm. Zinkäthyl und 100 Grm. Aether wurden genommen. Bei Zugabe von Nitromethan zur ätherischen Zinkäthyllösung (unter Eiskühlung) färbte sich die Flüssigkeit sogleich orange; bald fing ein Gas an, sich zu entwickeln, und ein voluminöser amorpher Niederschlag schied sich aus. Nach zwei Tagen war die Flüssigkeit viel dicker und bald erstarrte sie zu einer gallertartigen Masse. Am vierten Tage hörte die Gasentwicklung auf.

Das Gas enthielt wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe, mit Brom gab es ein schweres, süsslich riechendes Oel (3 Grm.). Das durch Brom geleitete Gas brannte mit schwach leuch-

tender Flamme und enthielt Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss 3,52:1 (statt 4:1 für Aethan), war also Aethan.

Nach zwei Wochen verflüssigte sich der gallertartige Kolbeninhalt, wurde dann mit Wasser, wie oben angegeben, zersetzt und verarbeitet. Das beim Zersetzen mit Wasser sich entwickelnde Gas war Aethan, da es Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss 3,62:1 enthielt.

Die Reactionsprodukte wurden, wie oben, in neutrale in Aether (A) und Wasser (B) lösliche und basische Produkte (C) getheilt.

A) Die ätherische Lösung enthielt eine bei 100° siedende Portion, die ihren Eigenschaften nach Nitromethan war.

Bei einem anderen Versuche wurde sie in folgende Fraktionen getheilt: 1. bis 40° (Aether), 2. 40°—90°, 3. 90°—120°, 4. 120°—140°, 5. 140°—170°, 6. 170°—180° und 7. Rest.

Die Fraction (4), in Aetzkali fast vollständig löslich, zeigte Nitrolsäurereaktion; die dabei gebildete Säure bildete prismatische Krystalle und schmolz wie Propylnitrolsäure [1]) bei 59°—60°; diese Fraction war also Nitropropan.

Die Fraktionen (5, 6 u. 7) lösten sich in Aetzkali unvollständig; die alkalische Lösung lieferte mit salpetriger Säure Propylnitrolsäure. Der ungelöste Theil, mit $CaCl_2$ getrocknet, siedete bei 179°—182° unter 760 Mm. und war ein etwas nach Kohlenwasserstoffen riechendes Oel, das bei Bearbeitung mit Zinn und Salzsäure keine Aenderung erlitt. Genauer wurde diese Substanz nicht untersucht.

Die Fraktionen (2 u. 3) stellten ein Gemisch von Aether, Nitromethan und Nitropropan dar.

Also enthielt die ätherische Lösung Nitromethan, Nitropropan und ein neutrales bei 179°—182° unter 760 Mm. siedendes Produkt von nicht bestimmter Constitution.

B) Die wässrige Lösung schied mit Pottasche ein bei 78°—80° siedendes Oel aus, das bei 71°—73° siedendes Jodid bildete, also Aethylalkohol war.

C) Die aus Salzen ausgeschiedenen basischen Produkte, mit Aetzkali getrocknet, siedeten bei 143°—147° unter 765 Mm.

---

[1]) V. Meyer, Ann. Chem. 175, 114.

und nach Trocknen mit Baryumoxyd bei 55°—58° unter 10—11 Mm.

0,2398 Grm. Substanz gaben 0,5051 Grm. CO_2 u. 0,2561 Grm. H_2O.
0,2745 Grm. Substanz gaben 34,4 Ccm. N bei 17° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_5H_{13}NO$:	Gefunden:
C	58,25	57,44 %
H	12,62	11,86 „
N	13,59	14,35 „.

Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch, bei 55°—58° schmelzend.

0,2104 Grm. Substanz gaben 0,217 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{13}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	25,45	25,24 %.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure gab die Base ein Amin, das bei der Destillation in zwei Portionen getheilt wurde: 1. 80°—82° und 2. 82°—100°.

Das aus Portion (1) bereitete Chloroplatinat bildete hellgelbe, bis zwei Centimeter lange prismatische Krystalle, die, getrocknet, bei 184°—185° schmolzen.

0,2891 Grm. Substanz gaben 0,0962 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_5H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	33,39	33,27 %.

Das aus Portion (2) bereitete, nicht hygroskopische salzsaure Salz schmolz bei 225°—226° unter theilweiser Zersetzung.

0,1386 Grm. Substanz gaben 0,1593 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{13}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	28,74	28,43 %.

Beide Portionen lieferten ein in Alkalien unlösliches flüssiges Benzolsulfonderivat, bestanden also aus demselben secundären Amin ($C_5H_{12}NH$), das mit dem von Schuftan[1]) aus Dimethylthiazol erhaltenen sich isomer erwies.

0,2265 Grm. Substanz gaben 0,2255 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_5H_{12}N.SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
S	14,09	13,64 %.

Den Salzen der schweren Metalle gegenüber verhält sich die ursprüngliche Base den früher beschriebenen Homologen analog. Die bei Oxydation mit Kupfersulfat erhaltenen Produkte

[1]) Ber. 27, 1009.

enthielten kein Keton, dagegen einen Aldehyd und basische Substanzen.

Der Aldehyd, mit Silberoxyd bearbeitet, gab Silbersalze, die in zarten Gruppen von feinen nadelförmigen Krystallen sich ausschieden; sie wurden in 3 Portionen gesammelt, die 1. 61,52, 2. 62,21 und 3. 63,62 % Ag enthielten.

1. 0,1645 Grm. Substanz gaben 0,1012 Grm. Ag.
2. 0,203 Grm. Substanz gaben 0,1263 Grm. Ag.
3. 0,116 Grm. Substanz gaben 0,0738 Grm. Ag.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$: Ag 64,66 %
Berechnet für $C_3H_5AgO_2$: Ag 59,67 „.

Also stellte das Salz ein Gemisch von essigsaurem und propionsaurem Silber dar, die Oxydationsprodukte enthielten demnach Acetaldehyd und Propionaldehyd.

Die basischen Produkte (aus 0,6 Grm. Substanz) wurden in so geringer Menge erhalten, dass ihre genauere Untersuchung unmöglich war; sie enthielten jedoch Ammoniak und ein dem bei Reduktion der Base erhaltenen sehr ähnliches Amin.

Es ist unzweifelhaft, dass die aus Nitromethan gebildete Base β-Aethylpropylhydroxylamin:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3.CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NOH$$

darstellt; sie hat den oben untersuchten höheren Homologen ähnliche Eigenschaften, jedoch weniger ätzenden Geschmack und das spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}8778$.

Auch in diesem Falle wurden den vorigen analoge Reactionsprodukte erhalten: Aethan, Aethylalkohol, Nitromethan, Nitropropan und β-Aethylpropylhydroxylamin.

4. Nitropentan und Zinkäthyl.

Der Einfluss der Isostructur auf den Reactionsverlauf wurde bei Nitropentan (Methyl-(2)-nitro-(4)-butan) studirt.

Zu der Lösung von 86 Grm. Zinkäthyl in 60 Grm. Aether wurde die Lösung von 39 Grm. Nitropentan in 20 Grm. Aether unter Eiskühlung gegeben; die Flüssigkeit färbte sich dabei orange. Der Kolben wurde die ganze übrige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach 5 Stunden bildete sich in dem Kolben ein amorpher Niederschlag, und einen Tag später fing ein Gas an sich zu entwickeln, was 6—7 Tage andauerte; es wurden 4—5 Lit. Gas gesammelt, das keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt, mit schwach leuchtender Flamme brannte, Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss 3,85 : 1, (statt 4 : 1 für Aethan) enthielt.

Die Reactionsprodukte wurden, wie oben angegeben, mit Wasser zersetzt und in neutrale in Aether (A) und Wasser (B) lösliche und basische Produkte (C) getrennt.

A) Die ätherische Lösung, von Aether befreit, meistentheils bei 120°—200°, Hauptportion bei 160°—167°, wie das zur Reaction genommene Nitropentan, siedend. Im Ganzen wurden 16 Grm. des höher als 120° siedenden Produktes erhalten. Näher wurden diese Produkte nicht untersucht.

B) Aus der wässrigen Lösung wurde mittelst Pottasche ein bei 78°—80° siedendes Oel ausgeschieden, das bei 72°—73° siedendes Jodid bildete, also Aethylalkohol war.

C) Die basischen Produkte gaben 30 Grm. salzsaure Salze; aus ihnen wurden 24 Grm. freie Base dargestellt. Die mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknete Base siedete unter 750 Mm. bei 180°—200° (hauptsächlich bei 191°—197°), unter 110 Mm., die Hauptportion bei 135°—136°.

0,1193 Grm. Substanz gaben 0,2935 Grm. CO_2 u. 0,1437 Grm. H_2O.
0,1734 Grm. Substanz gaben 15,3 Ccm. N bei 20° und 747 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_{21}NO$:	Gefunden:
C	67,92	67,09 %
H	13,19	13,38 „
N	8,8	9,91 „.

Zu weiterer Reinigung wurde die Substanz noch mehrmals bei 12—13 Mm. fractionirt und folgende Portionen getrennt: 1. bis 91 $^1/_2$° (wenig), 2. 91 $^1/_2$°—93 $^1/_2$° (Hauptmasse) und 3. Rest (2 Grm.).

Die Portion (2) wurde untersucht. Sie bildete ein hygroskopisches salzsaures Salz, das bei 66°—74° schmolz, und ein sehr hygroskopisches bromwasserstoffsaures Salz, das im Sonnenlichte mit der Zeit sich gelb färbte.

0,1411 Grm. Substanz gaben 0,1039 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{21}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	18,16	18,22 %.

0,1778 Grm. Substanz gaben 0,1398 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{21}NO.HBr$:	Gefunden:
Br	33,33	33,45 %.

Die Base wird mittelst Zink und Schwefelsäure zu einem bei 135°—158° siedenden Amin reducirt, das bei der Destillation in drei Fractionen getheilt wurde: 1. 135°—150°, 2. 150°—155° und 3. 155°—158°.

Alle Fractionen waren in Wasser schwer löslich und von gleichen Eigenschaften.

Die Fraction (2) gab ein in Alkalien unlösliches, schwach gelb gefärbtes öliges Benzolsulfonderivat, das mit Aetznatron und Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, analysirt wurde.

0,169 Grm. Substanz gaben 0,1433 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{20}N.SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
S	11,31	11,64 %.

Die Fraction (3) bildete ein bei 92°—97° schmelzendes salzsaures Salz.

0,2313 Grm. Substanz gaben 0,1849 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{21}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	19,78	19,78 %.

Das Amin war also secundär und hatte die Zusammensetzung: $C_9H_{20}NH$.

Die ursprüngliche Base reducirt energisch die Salze der schweren Metalle in der Kälte. Die bei der Oxydation mittelst Kupfersulfat erhaltenen Produkte bestanden aus Keton, Aldehyd und basischen Substanzen.

Das Keton siedete, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, bei 132°—135° unter 752 Mm., in Wasser wenig löslich; wahrscheinlich war es Aethylisobutylketon (0,3 Grm. Keton wurden aus 2 Grm. Substanz gewonnen).

Der Aldehyd gab, mit Silberoxyd behandelt, ein Silbersalz, dessen nadelförmige Krystalle strahlige Gruppen bildeten, deren jeder Strahl in eine Masse von feinen Nadeln, einem Pinsel ähnlich, endigte. Das Salz wurde in fünf Portionen gesammelt, die folgenden Silbergehalt zeigten: 64,5, 64,64, 64,4, 64,65 und 65,87 % Ag.

0,1445 Grm. Substanz gaben 0,0932 Grm. Ag.
0,084 Grm. Substanz gaben 0,0543 Grm. Ag.
0,1292 Grm. Substanz gaben 0,0832 Grm. Ag.

0,0993 Grm. Substanz gaben 0,0642 Grm. Ag.
0,148 Grm. Substanz gaben 0,0975 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$:
Ag	64,66 %.

Die letzte Portion war etwas zersetzt (grau).

Also enthielten die Oxydationsprodukte Acetaldehyd, dem Spuren von Isovalerianaldehyd beigemengt waren, da das Salz deutlichen Geruch nach Isovaleriansäure hatte.

Die basischen Oxydationsprodukte wurden in salzsaure Salze übergeführt, deren in absolutem Alkohol unlöslicher Theil (Salmiak) in Wasser und Alkohol sehr wenig lösliches Chloroplatinat bildete.

0,3132 Grm. Substanz gaben 0,1384 Grm. Pt.

	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	43,93	44,19 %.

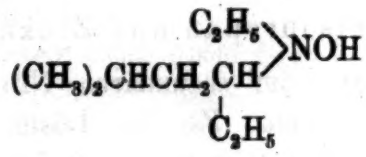
Der in absolutem Alkohol lösliche Theil der Salze wurde in Chloroplatinat übergeführt, dessen in Alkohol unlöslicher Theil 43,51 % Pt enthielt, also Ammoniumplatinchlorid war. Aus alkoholischer Lösung schieden sich hellgelbe nadelförmige Krystalle aus, mit 30,39 % Pt-Gehalt.

0,076 Grm. Substanz gaben 0,0231 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_7H_{15}NH_2HCl)_2PtCl_4$:
Pt	30,47 %.

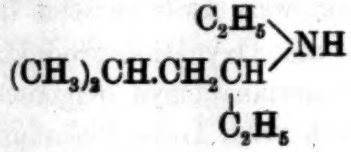
Die Mutterlauge schied noch kleine Mengen von Krystallen aus und hinterliess einen Syrup, der wahrscheinlich aus schwer krystallisirendem Chloroplatinate vom secundären Amin: $C_9H_{20}NH$ bestand.

Die Oxydationsprodukte bestanden also aus Ammoniak, Heptylamin, Acetaldehyd, Aethylisobutylketon, Spuren von Isovalerianaldehyd und wahrscheinlich secundärem Amin: $N_9H_{20}NH$. Nach ihren Eigenschaften, Reduktions- und Oxydationsprodukten stellt die untersuchte Base β-Aethylheptyl(sec.)hydroxylamin:

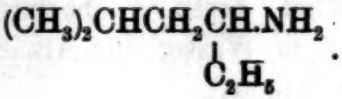


dar.

Das secundäre Heptylradical lieferte bei der Oxydation Aethylisobutylketon oder Isovalerianaldehyd und Acetaldehyd. Die bei Reduktion und Oxydation der Base erhaltenen Amine sind Aethylheptyl(sec.)amin:



und Heptylamin (Methyl-(2)-amino-(4)-hexan):



Bei der Reaction von Zinkäthyl mit Nitropentan scheidet sich Aethan aus, und die gebildeten Reactionsprodukte liefern beim Zersetzen mit Wasser Aethan, Zinkoxydhydrat, Aethylalkohol und β-Aethylheptyl(sec.)hydroxylamin, wie auch zwei Nitroparaffine, die aber hier nicht genauer untersucht wurden.

β-Aethylheptyl(sec.)hydroxylamin stellt eine farblose, dicke, charakteristisch riechende, ätzend schmeckende, in Wasser wenig lösliche, in organischen Lösungsmitteln nach allen Verhältnissen lösliche, bei $91^1/_2{}^0$—$93^1/_2{}^0$ unter 12—13 Mm. siedende, bei -20^0 nicht erstarrende Flüssigkeit dar, deren spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}8787$ und $D\frac{20}{0} = 0{,}8641$ ist. Die Ausbeute der Base beträgt 46 % der Theorie.

Es ist klar, dass alle oben untersuchten primären Nitroparaffine mit Zinkäthyl analog reagiren. Die Verschiedenheit in der Structur der Kohlenstoffkette und in der Molekulargrösse bewirkt keinen merkbaren Einfluss auf den Reactionsverlauf.

5. Nitroisopropan und Zinkäthyl.

Als Repräsentant der secundären Nitroparaffine wurde Nitroisopropan genommen. Zu der Lösung von 229 Grm. Zinkäthyl in 130 Grm. Aether wurde die Lösung von 75 Grm.

Nitroisopropan in 30 Grm. Aether unter Eiskühlung gegeben; dabei färbte sich die Flüssigkeit orange. Der Kolben blieb dann weiter bei Zimmertemperatur stehen. Nach zwei Tagen begann die Entwicklung eines nicht leuchtend brennenden Gases, das hauptsächlich aus Grenzkohlenwasserstoffen (Aethan) bestand und nur circa 1,5 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Drei Monate nachher wurde der nicht rauchende Kolbeninhalt mit Eiswasser zersetzt und, wie oben angegeben, die Reactionsprodukte in neutrale in Aether (A) und in Wasser (B) lösliche und basische Substanzen (C) getheilt.

A) Die ätherische Lösung, mit $CaCl_2$ getrocknet, wurde beim Fractioniren in folgende Fractionen getheilt:

1. bis 50° (hauptsächlich bis 40°), 2. 50°—110°, 3. 110° bis 125°, 4. 125°—135°, 5. 135°—150° und 6. Rest.

Die Fraction (1) bestand aus Aether. Die Fraction (2) enthielt ausser Aether noch secundäres Nitroparaffin, da sie deutlich Pseudonitrolreaction zeigte. Die Fraction (3) siedete bei wiederholter Fractionirung hauptsächlich bei 115°—120°, löste sich in Alkalien fast vollständig und bildete bei 74°—75° schmelzendes Pseudonitrol; sie enthielt also Nitroisopropan.

Die Fractionen (4) und (5) zusammen mit der mit Wasserdampf überdestillirten Fraction (6) wurden mit Aetzkali geschüttelt, bis keine Auflösung der Substanz mehr stattfand. Die dabei erhaltene alkalische Lösung gab bei 75° schmelzendes Pseudonitrol. Der ungelöste Theil, mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet, siedete bei 148°—150° unter 751 Mm. und war ein farbloses, bewegliches, leichteres als Wasser, ätzend schmeckendes und charakteristisch nach tertiären Nitroparaffinen riechendes, seinen Eigenschaften nach mit dem tertiären Nitropentan (Methyl-(2)-nitro-(2)-butan)[1]) identisches Oel. Bei der Reduktion mit Zinkpulver und Salzsäure bildete es ein Amin, dessen salzsaures Salz gegen 200° unvollständig schmolz und ein gegen 200° sich zersetzendes Chloroplatinat bildete.

0,1683 Grm. Substanz gaben 0,0567 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_5H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	33,37	33,09 %.

[1]) J. Bewad, Ber. 26, 134—135; Dies. Journ. [2] 48, 368—369.

Also bestanden die Fractionen (4, 5 und 6) aus tertiärem Nitropentan (Methyl-(2)-nitro-(2)-butan) und Nitroisopropan.

B) Aus der wässrigen Lösung wurde mittelst Pottasche ein bei 75°—80° siedendes Oel (6 Grm.) ausgeschieden, das ein bei 72°—73° siedendes Jodid gab, also Aethylalkohol war.

C) Aus der salzsauren Lösung der basischen Produkte wurden beim Eindampfen 69 Grm. Salz und aus ihnen 46 Grm. freie Base erhalten. Die Base, mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknet, fing gegen 150° unter 760 Mm. zu sieden an; unter 12 Mm. wurde sie in folgende Portionen zerlegt: 1. bis 58°, 2. 58°—61° (hauptsächlich $58^1/_2{}^0$—$60^1/_2{}^0$), 3. 61°—$67^1/_2{}^0$ und 4. Rest. Alle Portionen waren klein, die zweite ausgenommen, diese wurde untersucht.

Das salzsaure Salz der Base schied sich aus wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, bis 1 Cm. langen, gut ausgebildeten, nicht hygroskopischen Krystallen aus, die bei 83° schmolzen.

0,0724 Grm. Substanz gaben 0,0614 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{17}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	21,19	20,98 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildete nicht hygroskopische Krystalle, die bei 106°—108° schmolzen.

0,0635 Grm. Substanz gaben 0,0561 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_{17}NO.HBr$:	Gefunden:
Br	37,73	37,58 %.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure bildete die Base ein Amin, das anfangs farblos, beim Trocknen mit Aetzkali sich grün färbte. Es siedete unconstant und gab ein grün gefärbtes Destillat, das in folgenden Portionen gesammelt wurde: 1. bis 96°, 2. 96°—103°, 3. 103°—120° und 4. Rest.

Alle Portionen bildeten ein für secundäre Amine charakteristisches, in Alkalien unlösliches, bei 90°—91° schmelzendes, in organischen Lösungsmitteln lösliches Benzolsulfonderivat.

0,1499 Grm. Substanz gaben 0,1456 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_{16}N.SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
S	12,55	13,33 %.

Ausserdem wurden aus den Portionen (3 und 4) bei 155° schmelzendes salzsaures Salz und bei 194°—200° schmelzendes Chloroplatinat bereitet.

0,1229 Grm. Substanz gaben 0,0376 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,46	30,59 %.

Die unconstante Siedetemperatur zeigte, dass das Amin durch irgend welche Beimischung verunreinigt war, die aber die Reinheit der Salze nicht störte. Solch' eine Beimischung konnte Nitrosoparaffin sein, das die Grünfärbung der Substanz bedingte und dessen Bildung aus der, ein tertiäres Radical enthaltenden Stickstoffverbindung möglich war.

Die Base verhält sich den Salzen von Kupferoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd gegenüber wie die oben beschriebenen β-Dialkylhydroxylamine. Auch hier wurden die Oxydationsprodukte von Kupfersulfat genauer untersucht, und zwar in neutrale und basische Substanzen getrennt. Die ersteren, durch Destillation mit Wasserdampf von Salzen der letzteren getrennt, bestanden aus einem krystallinischen, in Wasser unlöslichen Produkte, Aldehyd und Keton. Bei dieser Destillation trat Kohlensäure auf. Das krystallinische Produkt bildete grosse farblose, prismatische, sehr leicht in Chloroform mit blauer Farbe lösliche, bei 43°—43½° schmelzende, sehr flüchtige Krystalle; aus 6,88 Grm. Base wurden nur 0,08 Grm. dieser Substanz erhalten. Sie ist stickstoffhaltig und zeigt die Liebermann'sche Reaction; mit Zinn und Salzsäure reducirte sie sich zu Amin, welches aber wegen Mangels an Material nicht näher untersucht wurde. Die oben angegebenen Eigenschaften der Substanz, wie auch ihre Entstehungsweise zeigen volle Aehnlichkeit mit den von A. Bayer[1]), V. Meyer[2]), Bamberger und Storch[3]), Harries und Jablonsky[4]), Harries und Roeder[5]) und Piloty und Ruff[6]) dargestellten Nitrosoverbindungen.

---

[1]) Ber. 7, 1638. [2]) Ann. Chem. 175, 120.
[3]) Ber. 26, 471. [4]) Das. 31, 549, 1371.
[5]) Ber. 31, 1809.
[6]) Ber. 31, 218, 221, 452, 457, 1878 u. 2524.

In unserem Falle ist die Bildung des tertiären Amyls:

$$(CH_3)_2{=}C{-}C_2H_5$$

möglich, folglich kann die erhaltene Nitrosoverbindung Nitrosopentan (Methyl-(2)-nitroso-(2)-butan):

$$(CH_3)_2{=}C{-}C_2H_5$$
$$\quad\quad\quad

mit Stickstofftetroxyd nach Scholl[1]) ein Pseudonitrol, dessen Bildung an der blauen Farbe zu bemerken war, doch das Pseudonitrol in Krystallen zu erhalten, ist mir nicht gelungen; es ist nur wahrscheinlich, dass diese Portion Methyläthylketon enthielt.

Die bei der Oxydation gebildeten Basen wurden in salzsaure Salze übergeführt (5 Grm. aus 6,88 Grm. Substanz); sie wurden in einen in absolutem Alkohol unlöslichen (0,5 Grm.) und einen löslichen Theil getrennt. Der erstere gab ein 43,64 % Pt enthaltendes Chloroplatinat, stellte also Salmiak dar.

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,1093 Grm. Pt.

	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:
Pt	43,93 %.

Aus dem zweiten wurden Amine ausgeschieden, die bei der Destillation in folgende Portionen getheilt wurden: 1. bis 85°, 2. 85°—90°, 3. 90°—100°, 4. 100°—113° und 5. Rest.

Die Portion (1) löste sich in Wasser, gab ein bei 197° bis 199° schmelzendes salzsaures Salz und zeigte keine Isonitrilreaction, enthielt also primäres Amin. Sie bildete gut krystallisirendes, bis 260° nicht schmelzendes, gegen 200° sich zersetzendes Chloroplatinat.

0,2529 Grm. Substanz gaben 0,0863 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_5H_{11}NH_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	33,5	33,29 %.

Also enthielt diese Portion Amylamin, verschieden, von dem bei der analogen Reaction aus Nitropropan und Zinkäthyl gewonnenen; da dieses höher siedet und ein secundäres Radical enthält, so muss das hier gebildete tertiäres Radical enthalten.

Die Portion (5) gab, mit Wasserdampf überdestillirt, ein in Wasser wenig lösliches, aminartig riechendes Oel, dessen salzsaures Salz sehr hygroskopische Tafeln bildete, bei 154°—155° schmolz und ein bei 192°—199° schmelzendes Chloroplatinat in prismatischen hellorangenen Krystallen gab.

0,4245 Grm. Substanz gaben 0,1289 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,46	30,36 %.

[1]) Ber. 21, 508.

Diese Portion enthielt also secundäres Amin: $C_7H_{16}NH$, vollständig identisch mit dem bei der Reduktion der Base erhaltenen.

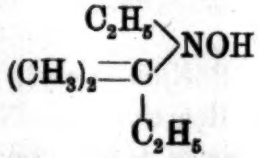
Die Portionen (2, 3 und 4) stellten ein Gemisch von den zwei oben gefundenen Aminen dar; so gab die Portion (3) ein bei 180°—187° unter Zersetzung schmelzendes Chloroplatinat, das in drei Portionen gesammelt wurde, von denen die erste und dritte 30,32 % und 32 % Pt enthielten.

0,3084 Grm. Substanz gaben 0,0935 Grm. Pt.
0,1944 Grm. Substanz gaben 0,0622 Grm. Pt.

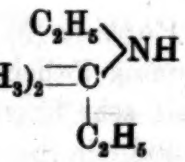
Berechnet für $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$:
Pt 30,46 %.

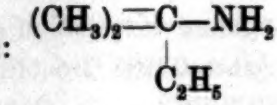
Berechnet für $(C_5H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$:
Pt 35,5 %.

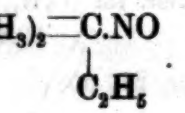
Ein äquimolekulares Gemisch von diesen zwei Chloroplatinaten enthält 31,98 % Pt. Also sind in den Oxydationsprodukten Ammoniak, Amylamin, sec. Amin: $(C_7H_{16}NH)$, Acetaldehyd, Kohlensäure, Aceton, Methyläthylketon (wahrscheinlich) und eine Nitrosoverbindung (wahrscheinlich Nitrosopentan) gefunden. Die Entstehung dieser Produkte bei der Oxydation und die von sec. Amin: $(C_7H_{16}NH)$ bei der Reduktion zeigt, dass die Base β-Aethylamin(tert.)-hydroxylamin:



ist, und die aus ihm gewonnenen Amine und Nitrosoverbindungen sind folgende:

Aethylamyl(tert.)amin:  ,

Amyl(tert.)amin:  und Nitrosopentan,

(Methyl-(2)-nitroso-(2)-butan):  .

Die tertiäre Amylgruppe zersetzt sich bei der Oxydation entweder unter Bildung von Aceton und Acetaldehyd, oder von Methyläthylketon und Formaldehyd (oder von seinem Oxydationsprodukte — Kohlensäure).

β-Aethylamyl(tert.)hydroxylamin ist eine farblose, ziemlich dicke, charakteristisch riechende, ätzend schmeckende, bei 156°—160° unter 760 Mm., bei $58^1/_2{}^0$—$60^1/_2{}^0$ unter 12 Mm. siedende, bei — 80° nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}8912$.

Nitroisopropan reagirt also mit Zinkäthyl den oben untersuchten primären Nitroparaffinen analog unter Aethanausscheidung und Bildung von Produkten, die mit Wasser Aethan, Zinkoxydhydrat, Nitroisopropan, tert. Nitropentan (Methyl-(2)-nitro-(2)-butan), Aethylalkohol und β-Aethylamyl(tert.)hydroxylamin bilden. Die Ausbeute des letzteren beträgt 49 % der Theorie.

Um den Einfluss der Molekulargrösse des Zinkalkyls zu studiren, wurden die Reactionen von Zinkpropyl mit Nitroäthan, Nitropropan und Nitroisopropan untersucht.

6. Nitroäthan und Zinkpropyl.

Zu der Lösung von 100 Grm. Zinkpropyl in 60 Grm. Aether wurden 25 Grm. Nitroäthan unter Eiskühlung gegossen; die Flüssigkeit färbte sich dabei gelb. Nach Verlauf von 5 Tagen wurde der Kolben bei Zimmertemperatur stehen gelassen; es bildete sich ein Niederschlag und ein Gas. Nach 10 Tagen hörte die Gasausscheidung auf, der Kolbeninhalt entfärbte sich fast vollständig, und an der Wand des Kolbens entstand eine Kruste von Krystallen. Es wurden 5 Lit. Gas gesammelt, das beim Durchleiten durch Brom ein öliges Produkt (2 Grm.) bildete, also geringe Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthielt; Kohlenstoff und Wasserstoff waren im Verhältniss 4,46 : 1 (statt 4,5 : 1 für Propan) vorhanden.

Die Krystalle veränderten sich sehr rasch an der Luft unter Gasentwicklung und Bildung von Zinkoxyd. Die mit absolutem Aether gewaschenen und auf porösem Thon getrockneten

Krystalle lieferten mit Wasser folgende Mengen Gas und Zinkoxydhydrat.

a) 0,2436 Grm. Subst. gaben 31,3 Ccm. Gas bei 0° u. 760 Mm. B.
b) 0,1086 Grm. Subst. gaben 15,9 Ccm. Gas bei 0° u. 760 Mm. B.
c) 0,192 Grm. Substanz gaben 0,098 Grm. ZnO, entsprechend 40,96 % Zn.
d) 0,1453 Grm. Substanz gaben 0,0746 Grm. ZnO, entsprechend 41,2 % Zn.

Berechnet für $(C_2H_5NO_2 + 2Zn(C_3H_7)_2 - C_3H_8)$:
a) 32,91 Ccm., b) 14,67 Ccm. Gas (Propan) und c) und d) 39,04 % Zn.

Nach $2^1/_2$ Monaten wurde der braune flüssige, nicht rauchende Kolbeninhalt, wie gewöhnlich, mit Wasser zersetzt und die Produkte in neutrale in Aether (A) und in Wasser (B) lösliche und basische Substanzen (C) getheilt.

A) Die ätherische Lösung, mit $CaCl_2$ getrocknet, gab bei der Destillation folgende Portionen: 1. bis 40°, 2. 40°—100°, 3. 100°—110° (2 Grm.), 4. 110°—120° (4 Grm.), 5. 120°—135° (1 Grm.) und 6. Rest.

Die Portion (1) bestand aus Aether. Die Portion (4) gab bei weiterem Fractioniren, einen bei 112°—115° siedenden Theil; sie löste sich in Alkalien und lieferte eine, gleich Aethylnitrolsäure, bei 82° schmelzende Nitrolsäure, bestand also aus Nitroäthan. Die Zwischenportionen (2 u. 3) stellten ein Gemisch von Aether und Nitroäthan dar. Die Portion (5) war auch in Alkalien löslich, doch zeigte sie ausser Nitrolsäure- noch Pseudonitrolreaction, enthielt also ausser primärem noch secundäres Nitroparaffin. Die Portion (6), mit Wasserdampf überdestillirt, war ein schwach gelb gefärbtes Oel, das sich fast vollständig in Aetzkali löste und deutliche Pseudonitrolreaction zeigte, wobei ein grüngefärbtes Oel, jedoch kein krystallinisches Produkt erhalten wurde. Dem Nitro-(2)-pentan:

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}HCH_3,$$

dessen Bildung hier möglich ist, entspricht nach Born[1]) ein flüssiges Amylpseudonitrol.

---

[1]) Ber. 29, 93.

Also sind in ätherischer Lösung Nitroäthan und, sehr wahrscheinlich, sec. Nitropentan (Nitro-(2)-pentan) vorhanden.

B) Die wässrige Lösung enthielt ein bei 96°—98° siedendes Oel (2 Grm.), das ein bei 101°—102° siedendes Jodid bildete, also Propylalkohol darstellte.

0,5002 Grm. Substanz gaben 0,69 Grm. AgJ.

	Berechnet für C_3H_7J:	Gefunden:
J	74,7	74,54 %.

C) Die basischen Reactionsprodukte gaben 20 Grm. salzsaure Salze. Die aus ihnen gewonnene Base (13 Grm.), mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknet, siedete fast vollständig unter 16 Mm. bei 90°—92°; bei weiterer Fractionirung wurde die Hauptmenge bei $90^1/_2{}^0$—92° gesammelt.

0,2145 Grm. Substanz gaben 0,519 Grm. CO_2 und 0,26 Grm. H_2O.
0,3165 Grm. Substanz gaben 28,2 Ccm. N bei 20° und 751 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_{19}NO$:	Gefunden:
C	66,21	65,99 %
H	13,1	13,47 „
N	9,65	10,07 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Benzol ergab folgende Werthe:

1. 0,0364 Grm. Substanz in 22,64 Grm. Benzol. Depression: 0,058°.
2. 0,2697 Grm. Substanz in 22,64 Grm. Benzol. Depression: 0,298°.

Berechnet für $C_8H_{19}NO$:	Gefunden:
145	1. 135 u. 2. 216.

Das salzsaure Salz stellte sehr hygroskopische, bei 63°—65° schmelzende Krystalle dar.

0,1612 Grm. Substanz gaben 0,1249 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{19}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	19,56	19,17 %.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure gab die Base (3 Grm.) ein bei 145°—146° unter 754 Mm. siedendes, in Wasser sehr wenig lösliches Amin (2,5 Grm.), dessen hygroskopisches salzsaures Salz bei $145^1/_2{}^0$—$146^1/_2{}^0$ schmolz; sein Chloroplatinat bildete nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 163°—165°.

0,2421 Grm. Substanz gaben 0,2093 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_8H_{19}N.HCl$:		Gefunden:
Cl	21,45	21,39 %.

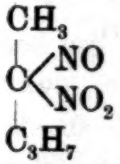
0,2206 Grm. Substanz gaben 0,0647 Grm. Pt.

Ber. für $(C_8H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	29,09	29,33 %.

Den Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich die Base den früher beschriebenen Homologen ähnlich.

Bei Oxydation mit Kupfersulfat wurden Keton, Aldehyd und basische Produkte erhalten.

Aus 2,23 Grm. Base wurden 0,3 Grm. eines Ketons gebildet, das aromatisch roch, in Wasser wenig löslich war und bei 101°—102° unter 745 Mm., wie Methylpropylketon, siedete. Das Keton wurde in Oxim, und dieses nach Born[1]) in Pseudonitrol übergeführt, das flüssig war und nicht analysenrein erhalten wurde. Methylpropylketon muss ein flüssiges Amylpseudonitrol von der Zusammensetzung:



bilden. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Keton Methylpropylketon ist.

Der Aldehyd gab mit Silberoxyd ein Silbersalz, das in dendritischen Krystallgruppen aus heisser wässriger Lösung sich ausschied; das Salz hatte in vier Krystallisations-Portionen folgenden Silbergehalt:

0,2334 Grm. Substanz gaben 0,1392 Grm. Ag.
0,1262 Grm. Substanz gaben 0,0758 Grm. Ag.
0,2004 Grm. Substanz gaben 0,1201 Grm. Ag.
0,1087 Grm. Substanz gaben 0,0677 Grm. Ag.

Berechnet für $C_3H_5AgO_2$:		Gefunden:
Ag	59,67	59,64; 60,06; 59,93; 62,28 %.

Die letzte Portion der Salze war dunkel gefärbt; der höhere Silbergehalt war vielleicht durch Zersetzung bedingt, wohl auch durch Anwesenheit von essigsaurem Salz, dessen Bildung aus Methylpropylketon zusammen mit propionsaurem

[1]) Ber. 29, 93.

Salz möglich war. — Also enthielten die Oxydationsprodukte Propionaldehyd.

Die basischen Oxydationsprodukte gaben salzsaure Salze, deren in absolutem Alkohol unlöslicher Theil ein 43,64 % Pt enthaltendes Chloroplatinat bildete, also Salmiak enthielt.

0,3091 Grm. Substanz gaben 0,1349 Grm. Pt.

	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	43,93	43,64 %.

Aus dem in Alkohol löslichen Theile wurden die Amine abgeschieden; mit Aetzkali getrocknet, wurden sie in folgende Fractionen getheilt: 1. bis 100°, 2. 100°—120°, 3. 120°—144° und 4. Rest.

Die Fraction (1) fing gegen 90° an zu sieden und bis 95° destillirte die Hauptmasse über; sie löste sich leicht in Wasser, zeigte Isonitrilreaction, gab ein bei 100°—110° schmelzendes salzsaures Salz und ein in hellgelben Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat.

0,0944 Grm. Substanz gaben 0,0322 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_5H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	33,39	34,11 %.

Diese Fraction enthielt also Amylamin.

Die Fractionen (2 und 3) zeigten auch Isonitrilreaction, waren in Wasser löslich, die Fraction (3) jedoch schwerer.

Die Fraction (4) gab, mit Wasserdampf überdestillirt, ein in Wasser wenig lösliches Oel, dessen nicht hygroskopisches salzsaures Salz bei 145°—146° schmolz und keine Isonitrilreaction zeigte; es bildete ein in Tafeln krystallisirendes, bei 160°—165° schmelzendes Chloroplatinat.

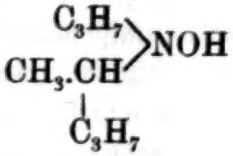
0,1096 Grm. Substanz gaben 0,0318 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_8H_{19}NHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	29,09	29,01 %.

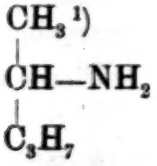
Diese Fraction also enthielt ein mit dem durch Reduktion der ursprünglichen Base erhaltenen identisches secundäres Amin: $C_8H_{18}NH$. Die Fractionen (2 und 3) sind unzweifelhaft ein Gemisch von zwei in der ersten und vierten Fraction gefundenen Aminen.

Die Oxydationsprodukte enthielten demnach Propionaldehyd, Methylpropylketon, Ammoniak, Amylamin und sec. Amin: $C_8H_{18}NH$.

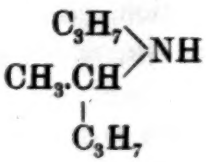
Die Bildung dieser Produkte zeigt, dass die bei der Reaction erhaltene Base β-Propylamyl(sec.)hydroxylamin:



ist und die aus ihm erhaltenen Amine: Amylamin (Amino-(2)-pentan):



und sec. Amin: Propylamyl(sec.)amin:



sind.

Nitroäthan mit Zinkpropyl reagiren also unter Propanentwicklung und Bildung von Produkten, die mit Wasser Propan, Zinkoxydhydrat, Nitroäthan, Nitro-(2)-pentan (wahrscheinlich) und β-Propylamyl(sec.)hydroxylamin bilden.

β-Propylamyl(sec.)hydroxylamin ist eine, den früher beschriebenen Homologen ähnliche Flüssigkeit vom spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}8807$ und $D\frac{20}{0} = 0{,}8654$, die gegen 183° unter 760 Mm. zu sieden anfängt, unter 16 Mm. bei $90^1/_2{}^0$—92° siedet und bei — 80° noch flüssig bleibt. Die Ausbeute beträgt 33 % der Theorie. Zinkpropyl reagirt also mit Nitroäthan dem Zinkäthyl analog.

7. Nitropropan und Zinkpropyl.

50 Grm. Nitropropan (1 Mol.) wurden zu der Lösung von 290 Grm. Zinkpropyl ($3^1/_2$ Mol.) in 130 Grm. Aether unter

[1]) Nach Tafel (Ber. 22, 1856) siedet dieses Amin bei 91,5° unter 755 Mm., doch sein salzsaures Salz hat einen höher liegenden Schmelzpunkt (168°), als der von mir gefundene.

Eiskühlung gegeben; dabei färbte sich die Flüssigkeit gelborange. Der Kolben blieb die übrige Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Nach einem Tag fing Gasentwicklung an; es wurden 6 Lit. Gas gesammelt, das keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt. Nach Verlauf von $1^1/_2$ Monaten wurde der noch stark rauchende Kolbeninhalt wie gewöhnlich mit Wasser zersetzt. Bei der Verarbeitung wurden nur die basischen Produkte genauer untersucht; 57 Grm. salzsaure Salze wurden erhalten, die 44 Grm. freier Base (statt berechneten 44,5 Grm.) gaben.

Die Base siedete gegen 185° unter 760 Mm., unter 14 Mm. wurde das Destillat in folgende Portionen getheilt: 1. 88°—92°, 2. 92°—95° und 3. 95°—97° (Hauptportion). Die letzte Portion wurde näher untersucht.

Das salzsaure Salz der Base ist eine krystallinische, hygroskopische, bei 52°—54° schmelzende Masse.

0,1848 Grm. Substanz gaben 0,1363 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{21}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	18,16	18,25 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist eine krystallinische, sehr hygroskopische, im Sonnenlichte sich gelblich färbende Masse, schmilzt bei 44°—45°.

0,225 Grm. Substanz gaben 0,1766 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{21}NO.HBr$:	Gefunden:
Br	33,33	33,39 %.

Mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt sich die Base zu einem bei 155°—165° unter 749 Mm. siedendem Amin, welches in drei Portionen getheilt wurde: 1. bis 155°, 2. 155° bis 163° und 3. 163°—165° (Hauptportion).

Alle drei Portionen enthielten secundäres Amin, da sie ein krystallinisches, in Alkalien unlösliches Benzolsulfonderivat bildeten.

Die Portion (3) gab ein in Wasser wenig lösliches, bei $118^1/_2{}^0$—$119^1/_2{}^0$ schmelzendes, nicht hygroskopisches salzsaures Salz und ein in Prismen krystallisirendes, bei 142° bis 143° schmelzendes Chloroplatinat.

0,3279 Grm. Substanz gaben 0,2604 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{21}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	19,78	19,65 %.

0,1542 Grm. Substanz gaben 0,0447 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_9H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,02	28,99 %.

Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich die Base ihren Homologen ähnlich.

Mit Kupfersulfat wurden Aldehyd, Keton und basische Substanzen erhalten.

Der Aldehyd, mit Silberoxyd behandelt, bildete ein Salz, das, in vier Krystallisationen gesammelt, folgenden Silbergehalt zeigte:

1. 0,3706 Grm. Substanz gaben 0,221 Grm. Ag.
2. 0,347 Grm. Substanz gaben 0,2068 Grm. Ag.
3. 0,3295 Grm. Substanz gaben 0,1977 Grm. Ag.
4. 0,1247 Grm. Substanz gaben 0,0775 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_3H_5AgO_2$:	Gefunden:
Ag	59,67	59,63; 59,59; 60; 62,14 %.

Die letzte Portion des Salzes, etwas grau gefärbt, kann eine Beimischung von essigsaurem Silber, dessen Bildung aus Aethylpropylketon möglich ist, enthalten haben. — Der Aldehyd war also Propionaldehyd.

Das Keton stellte ein in Wasser wenig lösliches, bei 122°—124½° unter 751 Mm. siedendes Oel dar, nach der Analyse Aethylpropylketon.

0,152 Grm. Substanz gaben 0,3987 Grm. CO_2 u. 0,1692 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5CO.C_3H_7$:	Gefunden:
C	72	71,58 %
H	12	12,37 „.

Die basischen Oxydationsprodukte bildeten salzsaure Salze, deren in absolutem Alkohol ungelöster Theil Salmiak war. Der darin gelöste Theil gab ein Amin, das bei der Destillation in folgenden Portionen gesammelt wurde: 1. bis 130°, 2. 130° bis 140°, 3. 140°—153°, 4. 153°—160° und 5. Rest, die alle in Wasser wenig löslich sind. Die Portion (1) zeigte Isonitrilreaction und gab ein in Nadeln krystallisirendes, bei 227°—229° schmelzendes salzsaures Salz und ein in hellgelben Nadeln und Platten krystallisirendes, bei 190°—200° schmelzendes Chloroplatinat.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,0564 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_5H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,85	32,23 %.

Also enthielt die Portion (1) Hexylamin.

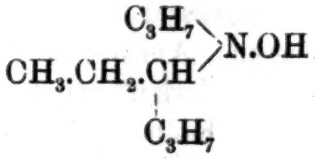
Die Portion (5), mit Wasserdampf überdestillirt, gab ein farbloses Oel, das Isonitrilreaction nicht zeigte, und ein in langen Nadeln krystallisirendes, bei 118°—120° schmelzendes, in Chloroform lösliches salzsaures Salz und ein in Platten krystallisirendes, bei 135°—140° schmelzendes Chloroplatinat bildete.

0,1031 Grm. Substanz gaben 0,0288 Grm. Pt.

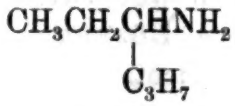
	Ber. für $(C_9H_{21}NHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,02	27,93 %.

In dieser Portion ist also das Amin enthalten, welches mit dem durch Reduktion der Base erhaltenen secundären Amin: $C_9H_{20}NH$ identisch ist.

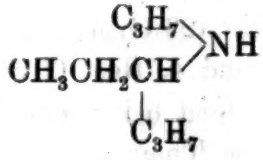
Die Zwischenportionen (2, 3 und 4) enthielten ein Gemisch von diesen zwei Aminen; so gab die Portion (3) mit HCl lange Prismen des bei $228^1/_2{}^0$—$229^1/_2{}^0$ schmelzenden salzsauren Salzes und zeigte Isonitrilreaction. In den Oxydationsprodukten sind also Ammoniak, Hexylamin, sec. Amin: $C_9H_{20}NH$, Propionaldehyd und Aethylpropylketon gefunden. Daraus folgt, dass die bei der Reaction erhaltene Base β-Propylhexyl(sec.)hydroxylamin:



ist, und die aus ihm erhaltenen Amine: Amino-(3)-hexan:



und das sec. Amin Propylhexyl(sec.)amin:



sind.

β-Propylhexyl(sec.)hydroxylamin ist eine den früher beschriebenen Homologen ähnliche Flüssigkeit, die gegen 185° unter 760 Mm., bei 95°—97° unter 14 Mm. siedet

und das spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}8815$ und $D\frac{20}{0} = 0{,}8637$ hat. Es reagirt mit metallischem Natrium, doch bildet dabei kein wohldefinirtes Produkt.

Die in Aether löslichen neutralen Produkte gaben 20 Grm. höher als 100° siedende Substanzen, deren höher als 135° siedender Theil in Alkalien sich löste, Propylnitrolsäure (bei 58°—60° schmelzend) bildete und auch Pseudonitrolreaction zeigte; die letztere tritt besonders deutlich hervor bei der gegen 170° siedenden Portion; nach Analogie mit anderen Versuchen war hier secundäres Nitrohexan (Nitro-(3)-hexan) vorhanden.

Nitropropan mit Zinkpropyl reagiren also unter Bildung von Propan und von Produkten, die mit Wasser Propan, Zinkoxydhydrat, Nitropropan, wahrscheinlich sec. Nitrohexan (Nitro-(3)-hexan) und β-Propylhexyl(sec.)hydroxylamin liefern. Die Ausbeute des letzteren beträgt 52 % der Theorie.

8. Nitroisopropan und Zinkpropyl.

Zur Reaction wurden 303 Grm. Zinkpropyl, 160 Grm. Aether und 80 Grm. Nitroisopropan genommen. Anfangs wurde der Kolben mit Eiswasser gekühlt, später bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am 5.—6. Tage fing ein Gas an sich zu entwickeln. Nach Verlauf von 2 Monaten wurde der noch schwach rauchende Kolbeninhalt wie gewöhnlich mit Wasser zersetzt und weiter bearbeitet. Die dabei erhaltene ätherische Lösung von neutralen Produkten (A) und die wässrige salzsaure Lösung von basischen Produkten (B) wurden untersucht.

A) Ein höher als 100° siedender Theil wurde aus ätherischer Lösung beim Fractioniren in folgenden Portionen gesammelt: 1. 100°—125° (23 Grm.), 2. 125°—140° (1 Grm.), 3. 140°—160° (1 Grm.) und 4. Rest (7 Grm.).

Die Portion (1) schied bei weiterem Fractioniren einen bei 115°—120° siedenden Theil aus, der in Alkalien löslich war und Propylpseudonitrol (bei 75°—76° schmelzend) bildete, also Nitroisopropan war.

Die Portion (4), zusammen mit dem von den Portionen

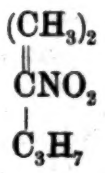
(2 und 3) beim Behandeln mit Alkalien ungelösten Theile, wurde nochmals mit Aetzkali tüchtig geschüttelt und das dabei ungelöst gebliebene Oel mit Wasserdampf überdestillirt; das in das Destillat übergegangene grünliche Oel, mit $CaCl_2$ getrocknet, siedete unter 756 Mm. zwischen 170°—180°, unter 8—9 Mm. wurde es in zwei Portionen getheilt: 1. 47°—51° und 2. 51° bis 54° (Hauptportion).

Mit Zinkstaub (oder Zinn) und Salzsäure in alkoholischer Lösung wurde die Hauptfraction zu einem Amin reducirt, dessen salzsaures Salz nicht hygroskopische, zwischen 190° und 198° schmelzende Krystalle bildete, Isonitrilreaction zeigte und in Platten krystallisirendes, bei 175°—185° sich zersetzendes, unscharf bei 200°—210° schmelzendes Chloroplatinat bildete.

0,2044 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_6H_{13}NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,86	31,31 %.

Das Amin war also Hexylamin, und das ihm entsprechende Nitroparaffin tertiäres Nitrohexan. Von drei theoretisch möglichen tertiären Nitrohexanen ist nur ein Methyl-(3)-nitro-(3)-pentan[1]) bekannt; das hier erhaltene stellt Methyl-(2)-nitro-(2)-pentan:



dar, da die Bildung des in ihm enthaltenen tertiären Radicals bei dieser Reaction wohl möglich ist.

Methyl-(2)-nitro-(2)-pentan stellt eine farblose, bewegliche, ziemlich angenehm, charakteristisch nach tertiären Nitroparaffinen riechende, ätzend schmeckende, bei 51°—54° unter 8—9 Mm. siedende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 0{,}9487$ dar.

Die ätherische Lösung enthielt also Nitroisopropan und tert. Nitrohexan (Methyl-(2)-nitro-(2)-pentan).

B) Die basischen Produkte gaben 67 Grm. salzsaure

[1]) J. Bewad, Ber. 26, 136—137. Dies. Journ. 48, 375—376.

Salze; aus ihnen wurden 52 Grm. freier Base (statt 54 Grm.) dargestellt; mit Aetzkali und Baryumoxyd getrocknet, siedete sie unter 9 Mm. bei 69°—82°. Nach mehrmaligem Fractioniren unter 8—9 Mm. wurde die Base in folgende Portionen getheilt: 1. 50°—55°, 2. 55°—65°, 3. 65°—74°, 4. 74°—82° und 5. Rest.

Die Portion (4) war die grösste; der aus ihr bei weiterer Fractionirung unter 7—8 Mm. erhaltene, bei 74°—77° siedende Theil wurde genauer untersucht.

Das salzsaure Salz der ursprünglich bei 69°—82° siedenden Base schmolz bei 77°—81°.

0,1076 Grm. Substanz gaben 0,0824 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{21}NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	18,16	18,95 %.

Da in diesem Falle die Base ein tertiäres Radical enthalten konnte, so sollten sich bei der Oxydation unter anderen Produkten zwei Ketone und eine Nitrosoverbindung bilden, und da diese sich in den flüchtigen Oxydationsprodukten befinden müssten, so untersuchte ich nur die letzteren.

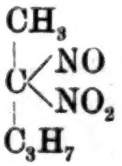
Die Base oxydirt sich mit Kupfersulfat unter Bildung von Ketonen, Aldehyd, basischen Substanzen und Nitrosoverbindung. Durch Destillation wurden die flüchtigen Oxydationsprodukte als leichtes, blau gefärbtes Oel mit charakteristischem, dem der aus β-Aethylamyl(tert.)hydroxylamin erhaltenen krystallinischen Nitrosoverbindung ähnlichen Geruche. Bei — 18° blieb das Oel noch flüssig. Bei der Destillation destillirte zwischen 100° und 110° die ganze Menge; die ersten Tropfen waren blau, der Rest im Destillirkolben hellgrün gefärbt. Die Substanz zeigte die Liebermann'sche Reaction; sie war jedoch nicht rein, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von Methylpropylketon mit der Nitrosoverbindung. Mit Zinn und Salzsäure reducirte sich die Substanz zu Amin, dessen Chloroplatinat nach seiner Ausscheidungsweise aus der Lösung und nach seinen Eigenschaften dem aus tertiärem Nitrohexan oben gewonnenen Amine ähnlich war. Es bildete Platten, die bei 175°—185° sich zu zersetzen anfingen und unscharf bei 200°—210° schmolzen.

Also war das Amin tertiäres Hexylamin und die Nitrosoverbindung selbst Nitrosohexan.

Die wässrige Schicht des Destillates wurde mit Silberoxyd bearbeitet, um den Aldehyd zu oxydiren; die dabei unangegriffenen Ketone wurden abdestillirt und siedeten, mit Pottasche aus dem wässrigen Destillate ausgeschieden, zwischen 56°—102°. Sie wurden bei der Destillation in drei Portionen getheilt: 1. 56°—65°, 2. 65°—102° und 3. Rest.

Die Portion (1) löste sich leicht in Wasser, bildete ein krystallinisches, bei 58°—60° schmelzendes Oxim, das einen krystallinischen, bei 52°—53° schmelzenden Sulfobenzoläther gab; sie bestand also aus Aceton.

Die Portion (3) bildete ein flüssiges Oxim, das, nach Scholl[1]) mit Stickstofftetroxyd bearbeitet, flüssiges Pseudonitrol gab. Dem Methylpropylketon, dessen Anwesenheit hier möglich ist, entspricht nach Born[2]) flüssiges Amylpseudonitrol von der Zusammensetzung:



Diese Portion bestand wahrscheinlich aus Methylpropylketon. — Die Portion (2) stellte ein Gemisch von diesen zwei Ketonen dar.

Die nach dem Abdestilliren der Ketone mit Silberoxyd gebliebene Flüssigkeit gab nach Entfernung des letzteren ein in Prismen krystallisirendes Salz, das, in sechs Portionen gesammelt, folgenden Silbergehalt zeigte:

1. 59,62 %. 2. 59,55 %. 3. 59,71 %. 4. 59,45 %.
5. 59,84 % und 6. 62,47 % Ag.

1. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1831 Grm. Ag.
2. 0,4208 Grm. Substanz gaben 0,2506 Grm. Ag.
3. 0,3306 Grm. Substanz gaben 0,1974 Grm. Ag.
4. 0,4562 Grm. Substanz gaben 0,2712 Grm. Ag.
5. 0,3063 Grm. Substanz gaben 0,1833 Grm. Ag.
6. 0,0826 Grm. Substanz gaben 0,0516 Grm. Ag.

Berechnet für $C_3H_5AgO_2$:

Ag 59,67 %.

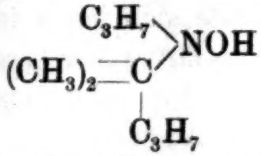
Der zu hohe Silbergehalt in Portion (6) erklärt sich vielleicht durch einen Gehalt an essigsaurem Salz oder aus

[1]) Ber. 21, 508. [2]) Das. 29, 93.

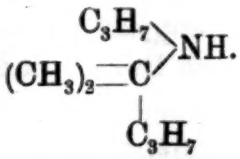
der partiellen Zersetzung. Es lag folglich Propionaldehyd vor.

Die Oxydationsprodukte enthielten demnach Propionaldehyd, Aceton, Methylpropylketon, Nitrosoverbindung (wahrscheinlich Methyl-(2)-nitroso-(2)-pentan), Ammoniak und nicht näher untersuchte Amine.

Also ist die Base β-Propylhexyl(tert.)hydroxylamin:



und das aus ihm durch Reduktion erhaltene secundäre Amin Propylhexyl(tert.)amin:



Nitroisopropan reagirt also mit Zinkpropyl unter Gasausscheidung und Bildung von Produkten, die mit Wasser Propan, Zinkoxydhydrat, Nitroisopropan, tert. Nitrohexan (Methyl-(2)-nitro-(2)-pentan) und β-Propylhexyl-(tert.)hydroxylamin liefern. Die Ausbeute des letzteren war 38 % der Theorie. Es ist seinen Eigenschaften nach den früher beschriebenen Homologen ähnlich und siedet unter 7—8 Mm. bei 74°—77°.

In den oben untersuchten Fällen reagirt also Zinkpropyl dem Zinkäthyl ähnlich.

Da die primären und secundären Nitroparaffine, wie obige Versuche zeigten, mit Zinkalkylen ähnlich reagiren, so war es von Interesse, auch die tertiären zu studiren. Solche Versuche unter Bedingungen der früheren Versuche sind bis jetzt noch nicht angestellt, doch sind unter anderen Versuchsbedingungen die aus tertiärem Nitroheptan bezw. Nitrobenzol mit Zinkäthyl erhaltenen Produkte untersucht und von den bei oben beschriebenen Versuchen erhaltenen verschieden gefunden worden.

9. Tertiäres Nitroheptan und Zinkäthyl.

Bei der Reaction von Chlorpikrin mit Zinkäthyl bilden sich, wie früher angegeben ist[1]), tertiäres Nitroheptan (Aethyl-(3)-nitro-(3)-pentan), secundäres Nitropentan (Nitro-(3)-pentan), Nitropropan und Nitromethan. Ueberschüssiges Zinkäthyl reagirt mit allen vier Nitroparaffinen; die dabei gebildeten Pro-

[1]) J. Bewad, Ber. 26, 137—139. Dies. Journ. [2] 48, 376—382.

dukte machen die Trennung der einzelnen Substanzen unmöglich; nur eine von ihnen gelang es abzuscheiden.

Als die Reactionsprodukte mit Wasser zersetzt und die basischen Produkte, von neutralen abgetrennt, in salzsaure Salze übergeführt waren, schied die concentrirte Lösung der Salze bei langdauerndem Stehen grosse prismatische Krystalle eines bei 146°—146½° schmelzenden Salzes ab. Das Salz gab mit Aetzkali die Base als farblose feste, charakteristisch riechende, ziemlich flüchtige, wenig in Wasser, dagegen in allen Verhältnissen in Aether und Benzol lösliche, bei 68½ bis 69½° schmelzende, bei ca. 185° unter gewöhnlichem Drucke unter Zersetzung und Blaufärbung siedende Masse. Es ist nicht gelungen, die Substanz ihrer Flüchtigkeit wegen unter vermindertem Drucke überzudestilliren.

0,183 Grm. Substanz gaben 0,4255 Grm. CO_2 und 0,22 Grm. H_2O.
0,1606 Grm. Substanz gaben 15,2 Ccm. N bei 17,5° u. 761 Mm. B.

	Berechnet für $C_7H_{17}NO$:	Gefunden:
C	64,12	63,41 %
H	12,97	13,36 „
N	10,69	10,97 „.

0,189 Grm. Substanz gaben 0,3441 Grm. CO_2 u. 0,1862 Grm. H_2O.
0,1704 Grm. Substanz gaben 0,1441 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{17}NO.HCl$:	Gefunden:
C	50,15	49,65 %
H	10,75	10,94 „
Cl	21,19	20,96 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach Raoult-Beckmann in Benzol folgende Werthe:

1. 0,0068 Grm. Substanz in 12,58 Grm. Benzol. Depression 0,016°.
2. 0,0563 Grm. Substanz in 12,58 Grm. Benzol. Depression 0,118°.

Berechnet für $C_7H_{17}NO$:	Gefunden:
131	1. 161 u. 2. 186.

Mit Zink und Schwefelsäure reducirte sich die Base zu Amin, das Isonitrilreaction zeigte, also primär war, bis 260° nicht schmelzendes salzsaures Salz und in feinen Nadeln aus alkoholischer Lösung mittelst Aether ausgefälltes, bei 185° bis 195°, ohne zu schmelzen, sich zersetzendes Chloroplatinat bildete.

0,1445 Grm. Substanz gaben 0,1357 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{17}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	23,43	23,23 %.

0,1728 Grm. Substanz gaben 0,0524 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_7H_{17}NHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,46	30,32 %.

Das Amin war also mit dem bei der Reduktion von tertiärem Nitroheptan (Aethyl-(3)-nitro-(3)-pentan)[1]) erhaltenen identisch; es stellte Aethyl-(3)-amino-(3)-pentan und die Base selbst β-Heptyl(tert.)hydroxylamin: $C(C_2H_5)_3.NH.OH$ dar.

[1]) J. Bewad, Ber. 26, 137—138. Dies. Journ. [2] 48, 377—378.

Die Base hat den charakteristischen, dem der zweifach-substituirten Hydroxylamine ähnlichen Geruch, und verhält sich wie diese den Oxydationsmitteln gegenüber. Die Anwesenheit des tertiären Radicals bedingt die Fähigkeit sich bei der Destillation, auch beim Aufbewahren, unter Bildung von blaugefärbten Produkten (Nitrosoverbindungen) zu zersetzen.

Die Bildung des β-Heptyl(tert.)hydroxylamins aus dem ursprünglich gebildeten tertiären Nitroheptan ist nach folgendem Schema möglich:

$$C_7H_{15}NO_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 = C_7H_{15}N\begin{matrix}(ZnC_2H_5)_2\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

$$C_7H_{15}N\begin{matrix}(ZnC_2H_5)_2\\(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 6H_2O = C_7H_{15}N\begin{matrix}H_2\\(OH)_2\end{matrix} + 2Zn(OH)_2 + 2C_2H_6 + 2C_2H_5OH.$$

$$C_7H_{15}N\begin{matrix}H_2\\(OH)_2\end{matrix} - H_2O = C_7H_{15}N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}.$$

In diesem Falle ist also ein β-Monoalkylhydroxylamin, ganz anderes Reactionsprodukt, als aus primären und secundären Nitroparaffinen, erhalten worden.

10. Nitrobenzol und Zinkäthyl.

Es wurde schon früher ein Versuch mit diesen Substanzen von Tscherniak[1]) angestellt, welcher sagt, dass die Reaction ohne Erwärmung stattfindet, und dass das Produkt schon bei schwacher Erwärmung verpufft. Er hat jedoch weder den Reactionsverlauf, noch die dabei erhaltenen Produkte untersucht; ich habe nur die basischen Produkte geprüft.

Auf 1 Mol. Nitrobenzol wurden 2 Mol. Zinkäthyl genommen. Die Reaction verläuft ruhig in ätherischer Lösung bei Eiskühlung und vorsichtiger Zugabe des Nitrobenzols zu der ätherischen Lösung von Zinkäthyl und wird von Gasentwicklung begleitet. Das Gas bestand aus Aethan, dem 5 %—25 % Aethylen beigemischt waren. Nach 1 Tag hörte die Gasentwicklung auf, und der Kolbeninhalt war eine dunkel carmoisin gefärbte, nicht rauchende Flüssigkeit. Die letztere wurde bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade, oder bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, von Aether befreit und die dabei zurückgebliebene halbfeste Masse zur Zersetzung in Wasser eingetragen; dabei schieden sich ein brennbares Gas und Zinkoxydhydrat nebst harzigen Substanzen aus. Bei der Destillation mit Wasserdampf sammelte sich im Destillate unter Wasser ein schweres, nur theilweise in Säuren lösliches Oel. Der in Säuren unlösliche Theil roch nach Mandeln und

[1]) Ber. 8, 611.

siedete bei 205°—220°, enthielt also Nitrobenzol und noch ein höher siedendes, näher nicht untersuchtes Produkt. Der in Säuren lösliche Theil war eine, im Tageslicht sich roth färbende, charakteristisch nach Anilin riechende, bei 182° bis 184° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. $D\frac{0}{0} = 1{,}037$ und bildete ein krystallinisches salzsaures Salz, sowie ein Chloroplatinat.

0,1665 Grm. Substanz gaben 0,0249 Grm. N (nach Kjeldahl).

	Berechnet für $C_6H_5NH_2$:	Gefunden:
N	15,05	14,95 %.

0,2363 Grm. Substanz gaben 0,2602 Grm. AgCl.

0,1594 Grm. Substanz gaben 0,017 Grm. N (nach Kjeldahl).

	Berechnet für $C_6H_5NH_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	27,41	27,24 %
N	10,81	10,66 „.

0,1429 Grm. Substanz gaben 0,0064 Grm. N (nach Kjeldahl).

	Ber. für $(C_6H_5NH_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
N	4,67	4,48 %.

Die aus Nitrobenzol erhaltene Base war also Anilin.

Zinkmethyl verhält sich den Nitroparaffinen gegenüber anders als Zinkäthyl und Zinkpropyl, und bildet dabei keine merkliche Mengen basischer Produkte; andere dabei entstehende nicht basische Reactionsprodukte konnten bis jetzt von mir noch nicht gefasst werden.

Warschau, Chemisches Universitäts-Laboratorium, Abtheilung der anorganischen Chemie, 22. November 1900.

Ueber ein neues Verfahren, farblose Kohlenstoffverbindungen auf Lichtabsorption zu prüfen;

von

Joh. Pinnow.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Wie Spring gezeigt hat, absorbiren viele Kohlenstoffverbindungen, die wir gemeinhin als farblos bezeichnen, sofern sie in einer mehrere Meter langen Schicht zur Verwendung kommen, Strahlen auch des sichtbaren Spectrums. Das Verschlucken ultravioletter Strahlen ohne gleichzeitiges Auftreten scharf begrenzter Absorptionsbanden haben J. L. Soret und A. A. Rilliet[1]), wie auch W. N. Hartley und J. J. Dobbie[2]) beobachtet. Die Prüfungen werden durch die unhandlich lange Röhre und die grossen erforderlichen Substanzmengen erschwert. Es möchte daher für Manchen von Interesse sein, ein einfaches

[1]) Compt. rend. **110**, 137. [2]) Proc. Chem. Soc. **189**, 41.

Verfahren kennen zu lernen, welches mit ausreichender Genauigkeit ohne complicirte Apparate und bei geringem Substanzaufwand gestattet, das Absorptionsvermögen eines Körpers für bestimmte Strahlengattungen festzustellen. Kommen doch gemäss dem Absorptionsgesetze nur die aufgenommenen Strahlen für die photochemische Veränderung in Betracht. Wie man an Farbstoffen erkannt hat, stehen die Absorptionsstreifen in naher Beziehung zu dem Vorhandensein gewisser Gruppen. Das Gleiche darf für farblose Substanzen angenommen werden. Gelingt es also, den Einfluss bestimmter Gruppen auf das Lichtabsorptionsvermögen und auf dessen Vermehrung bezw. Verminderung festzustellen, so möchte dadurch ein werthvoller Fingerzeig gegeben sein für den systematischen Aufbau gegen Licht möglichst widerstandsfähiger organischer Farbstoffe.

Es hat sich bei meinen Versuchen herausgestellt, dass Substanzen, welche notorisch vom Lichte verändert werden, das Fluorescenzlicht von β-Naphtylamin, Anthracen, Chininbisulfat, Acridinsulfat (oder Bisulfat?) und Fluoresceïn oder von einigen dieser Verbindungen herabsetzen. Andererseits zersetzten sich Verbindungen im Lichte, welche die Fluorescenz verminderten. Das auf diese Erscheinung gegründete Verfahren lässt sich durch die Worte skizziren: Nicht das ganze Spectrum wird auf sein Absorptionsvermögen und etwaige chemische Wirksamkeit geprüft, sondern nur einzelne Theile desselben, nämlich die, welche gerade die Fluorescenz der betreffenden Substanz erregen. Die Methode ist dadurch besonders empfindlich geworden, dass in dem Gemisch das Fluorescenzmittel die Strahlen seinem Lösungsgenossen zur Verfügung stellt und als Sensibilator wirkt.

Zur Ausführung werden in einer mit Schwefelsäure versetzten Chinin- oder Acridinlösung 1:20000 (25 Ccm.) einige Decigramm der zu prüfenden Substanzen gelöst, in gleich weite Probirgläser gefüllt und die Flüssigkeiten mit der unvermischten Lösung bezw. deren entsprechenden Verdünnungen verglichen. Man sorge für einen dunklen Hintergrund und durch passende Haltung der Gläser und Beschatten der Kuppe dafür, dass kein direct reflectirtes Licht das Auge trifft. Von einer Fluoresceïnlösung 1:50000 fülle man 1 Ccm. nebst einem Cubikcm. Ammoniak von 0,91 spec. Gew. und der wässrigen bezw. alkoholischen Lösung des Prüfungsobjectes zu 25 Ccm. auf.

Ueber die Ergebnisse der Methode, welcher systematisch zahlreiche Substanzen verschiedenen chemischen Charakters unterworfen wurden, und ihre experimentelle Begründung wird demnächst ausführlich berichtet werden. Hier sei nur noch erwähnt, dass die Resultate mit manchen empirisch gewonnenen Erfahrungen der Farbentechnik übereinstimmen.

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

XLV. Ueber Abkömmlinge der Anthranilsäure;

von

Hans Mehner.

Die 2-Aminobenzoësäure oder Anthranilsäure ist seit ihrer ersten Darstellung aus Indigblau durch Fritzsche[1]) Gegenstand vielfacher und ausgezeichneter Untersuchungen gewesen. Zu einer leicht zugänglichen Verbindung ist sie jedoch erst geworden, nachdem durch die B. A. S. F. gelehrt worden ist, sie aus Naphtalin auf einem verhältnissmässig einfachen Wege zu bereiten.[2])

Ihr Methylester ist zuerst von E. v. Meyer und Schmidt beschrieben worden.[3]) Sein Vorkommen im Neroliöl haben zuerst Walbaum[4]) und E. und O. Erdmann[5]) nachgewiesen. Seine technische Darstellung ist den beiden letztgenannten Forschern patentrechtlich[6]) geschützt worden.

Das Verhalten des Anthranilsäuremethylesters[7]) ist trotz seiner Reactionsfähigkeit bisher verhältnissmässig wenig untersucht worden. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. v. Meyer habe ich es deshalb unternommen, hauptsächlich ihn zum Gegenstand meiner Untersuchungen zu wählen. Es sind die Produkte der Einwirkung von Formaldehyd und Acetaldehyd auf ihn studirt worden, ferner Diazoaminoderivate desselben und aus solchen hervorgehende Produkte. Auch die Anthranil-

---

[1]) Ann. Chem. **39**, 83. [2]) D.R.P. 55988.

[3]) Dies. Journ. [2] **36**, 374. [4]) Das. **59**, 350.

[5]) Ber. **32**, 1215.

[6]) D.R.P. 110386 und D.R.P. 113942.

[7]) Durch gütige Vermittelung des Herrn Geheimrath v. Meyer ist mir seitens der Firmen Schimmel & Co. in Leipzig und Chemische Fabrik von Heyden Nachf. in Dresden-Radebeul Anthranilsäuremethylester zur Verfügung gestellt worden. Den genannten Firmen sei auch an dieser Stelle für ihre Freundlichkeit bestens gedankt.

säure selbst ist vielfach in den Bereich der Untersuchungen gezogen worden.

Die Einwirkung von Aldehyden auf Aminoderivate sowohl aliphatischer, als auch vorzugsweise aromatischer Art ist Gegenstand zahlreicher und ausgedehnter Arbeiten gewesen. Zuerst hat Schiff, nach welchem Forscher hierbei resultirende Verbindungen häufig mit dem Namen der Schiff'schen Basen bezeichnet zu werden pflegen, im Verein mit seinen Schülern eine längere Reihe von Arbeiten über dieses Thema veröffentlicht[1]), worin er die Eigenschaften dieser Condensationsprodukte klargelegt und gezeigt hat, dass nicht nur der Formaldehyd, sondern auch viele andere aliphatische und aromatische Aldehyde zu derartigen Condensationen geneigt sind. Tollens[2]) und später auch Schiff[3]) haben gezeigt, dass man unter wenig modificirten Bedingungen analoge Produkte erhält, wenn man statt der Aldehyde entsprechende halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe verwendet. Tollens und Wellington[4]) geben an, dass aus Formaldehyd und Anilin 3 Produkte erhältlich sind, denen sie die folgenden Constitutionen zuschreiben:

1. $CH_2\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$;

2. $C_6H_5N{=}CH_2$;

3. $C_6H_5N\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}N.C_6H_5$

oder $(C_6H_5NCH_2)_x$.

Durch Umlagerung des ersten Produktes (oder aus dem zweiten auf anderem Wege) lässt sich noch ein viertes Produkt, nämlich

$$CH_2\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases},$$

Diaminodiphenylmethan, erhalten. Eberhardt und Welter[5]) bevorzugen eine etwas abweichende Darstellungsweise der Schiff'schen Basen. Sie glauben, dass zur Erzielung eines

---

[1]) Ann. Chem. **131**, 118.
[2]) Ber. **17**, 657.
[3]) Ann. Chem. **226**, 243.
[4]) Ber. **18**, 3300.
[5]) Ber. **27**, 1804.

Methylendiaminderivates die Gegenwart von Alkali nothwendig sei, eine Annahme, die jedoch von Eibner[1]) widerlegt worden ist. Für die Darstellung der Schiff'schen Methylenbasen geben die beiden vorstehend genannten Forscher eine neue Synthese an.

In neuester Zeit hat A. Eibner[2]) eine zusammenfassende Arbeit als Beitrag zur Kenntniss der Schiff'schen Basen geliefert, in der er viele bisher bestehenden Widersprüche und Dunkelheiten dieses Gebietes einwandsfrei klarzulegen verstanden hat.

Die sogenannten Schiff'schen Basen haben auch eine nicht zu unterschätzende technische Bedeutung erlangt. Die Reihe der Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffe[3]) ist durch ihre Anwendung vergrössert worden. Vor allen Dingen aber hat der alte Fuchsinprocess in dem auf der Einwirkung von Formaldehyd basirenden Höchster Neufuchsin-Verfahren einen überlegenen Concurrenten erhalten.[4])

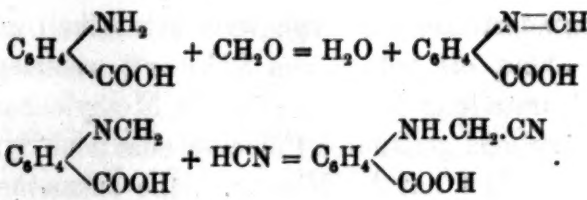
Formaldehyd und Anthranilsäure.

Eine Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäure konnte nur in saurer Lösung beobachtet werden. Man erhält ein leicht verharzendes Produkt, wenn man eine Lösung von 1 Mol. Anthranilsäure nach dem Ansäuern mit der 1 Mol. CH_2O entsprechenden Menge 40 procent. Formaldehydlösung versetzt. Arbeitet man unter starker Abkühlung, so erhält man gelbliche, amorphe Flocken, die sich beim Trocknen dunkelgelb färben. Das Produkt bläht sich bei 98° auf, ist aber bei 200° noch nicht geschmolzen. Wegen seiner Unlöslichkeit in den verschiedensten Solventien konnte es nicht gereinigt werden; seine weitere Untersuchung ist deshalb unterblieben.

In neuester Zeit ist die Methylenanthranilsäure (Schmelzp. 165° u. Z.) ein technisch bedeutsames, wenn auch in der Regel nicht isolirtes Zwischenprodukt geworden bei der Darstellung von Cyanmethylanthranilsäure[5]) aus Anthranilsäure, Formaldehyd und Blausäure nach folgenden Gleichungen:

---

[1]) Ann. Chem. **302**, 339. [2]) Das. **302**, 362.
[3]) D.R.P. 68920; D.R.P. 72431; D.R.P. 84370.
[4]) D.R.P. 59775.
[5]) Amer. P. 662754 u. 662755; D.R.P. 117924.



Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Anthranilsäuremethylester mit der gewöhnlichen 40 procent. Formaldehydlösung im Ueberschuss, so scheidet sich nach einigem Stehen neben einzelnen derben, vermuthlich monoklinen Krystallen ein Gewirr feiner Nadeln ab. Dabei zeigt sich häufig die auffallende Erscheinung, dass die Nadeln nach einiger Zeit abnehmen, während die compacten Krystalle sich reichlich vermehrt haben. Rührt man gleich von Anfang an stark mit einem scharfkantigen Glasstabe, so entstehen überhaupt keine Nadeln, sondern nur die derben Krystalle. Die gesammte Lösung erstarrt dabei zu einem dicken Brei, den man nach einiger Zeit abfiltrirt und mit etwas verdünntem Alkohol nachwäscht. Das Filtrat versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, dann scheidet sich nach einiger Zeit noch eine reichliche Menge der derben Krystalle aus. Dies Verfahren wiederholt man noch einige Male, bis die Ausscheidung nicht mehr in derben Kryställchen, sondern erst nach längerem Stehen in Nadeln erfolgt. Das letzte Filtrat enthält nur noch so geringe Mengen in Lösung, dass man es ohne Nachtheil für die Ausbeute weggiessen kann. Beide Produkte, derbe Krystalle wie Nadeln, sind sofort analysenrein, wenn man mit filtrirten Lösungen gearbeitet hat. Sie scheinen chemisch identisch zu sein und schmelzen beide unzersetzt bei 118° bis 120°. Sie lassen sich aus Alkohol oder besser aus Benzol umkrystallisiren, man erhält dann schöne, grosse und farblose Krystalle. Die Nadeln ergeben hierbei dieselben derben Krystalle. Das umkrystallisirte Produkt schmilzt bei 119°—120° und siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. Es ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig. Die Lösungen dieses Körpers zeigen sämmtlich eine intensive, blaue Fluorescenz, weit stärker als die Lösungen des Anthranilsäuremethylesters. Beim längeren Erhitzen auf 100° giebt der Körper Formaldehyd

ab, wahrscheinlich indem er sich mit Luftfeuchtigkeit umsetzt. Längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung verändert ihn chemisch nicht, wohl aber erhält man beim Vertreiben des Alkohols einen Theil des Produktes in den oben erwähnten Nadeln.

Das Erwärmen zwecks Trocknung war auch schuld, dass anfänglich eine grössere Zahl von Analysen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt anzeigte. Der Formaldehyd geht fast vollständig fort, die Analysenergebnisse stimmen ziemlich auf das Ausgangsmaterial (Anthranilsäuremethylester). Merkwürdigerweise verändert sich hierbei der Körper äusserlich nicht in erheblichem Maasse. Trocknen über Schwefelsäure führte zu einem besseren Resultat; die Analysenergebnisse stimmen auf die Formel, $C_{17}H_{18}O_4N_2$; der Körper ist demnach Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester,

$$CH_2\begin{cases}NH.(1)C_6H_4(2)COOCH_3\\NH.(1)C_6H_4(2)COOCH_3\end{cases}.$$

In Frage käme noch die Formel $CH_2{=}N.C_6H_4.COOCH_3$. Abgesehen von der ausserhalb der Fehlergrenze liegenden Abweichung in der procentualen Zusammensetzung ergab auch eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (durch Gefrierpunktserniedrigung) einen obiger Formel sich genügend nähernden Werth.

0,2061 Grm. Substanz gaben in 20,34 Grm. Benzol eine Erniedrigung des Gefrierpunkts um 0,165°, entsprechend einem Molekulargewicht von 307,1, während die Theorie 314,3 erfordert.

Analysenergebnisse.

a) Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0,2209 Grm. Subst. gaben 0,5144 Grm. CO_2 u. 0,1167 Grm. H_2O.
II. 0,2059 Grm. Subst. gaben 0,4797 Grm. CO_2 u. 0,1061 Grm. H_2O.
III. 0,1941 Grm. Subst. gaben 0,4540 Grm. CO_2 u. 0,0962 Grm. H_2O.
IV. 0,1878 Grm. Subst. gaben 0,4356 Grm. CO_2 u. 0,0984 Grm. H_2O.

b) Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

V. 0,2109 Grm. Subst. gaben 0,5006 Grm. CO_2 u. 0,1091 Grm. H_2O.
VI. 0,2110 Grm. Subst. gaben 0,5010 Grm. CO_2 u. 0,1091 Grm. H_2O.
VII. 0,2257 Grm. Subst. gaben 17,3 Cm.³ N bei 8,5° und 740 Mm. B.
VIII. 0,2073 Grm. Subst. gaben 15,8 Cm.³ N bei 9,0° und 757 Mm. B.

	C	H	N
Berechnet für $C_8H_9O_2N$:	63,54	6,00	9,29 %
Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4N_2$:	64,91	5,78	8,94 „

Gefunden:	C	H	N
I.	63,52	5,91	—
II.	63,55	5,77	—
III.	63,80	5,55	—
IV.	63,30	5,85	—
V.	64,75	5,79	—
VI.	64,77	5,79	—
VII.	—	—	9,03 %
VIII.	—	—	9,16 „.

Dass die angeführte Constitution des Körpers der Wirklichkeit entspricht, wird durch folgende Thatsachen bewiesen:

Schliesst man den Körper mit alkoholischem Ammoniak ein und erhitzt im Einschmelzrohr auf 140°, so findet man, dass die Fluorescenz der Lösung bedeutend schwächer geworden ist. Die Lösung hinterlässt beim Eindampfen Anthranilsäuremethylester, daneben scheiden sich derbe Krystalle aus, welche beim Aufnehmen mit Aether ungelöst bleiben. Dieselben erweisen sich durch Schmelzpunkt und physikalische Eigenschaften als Hexamethylentetramin; auch geben sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Formaldehyd.

Der Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester bildet mit Mineralsäuren keine beständigen Salze. Löst man ihn nach dem Trocknen über Schwefelsäure in über Natrium getrocknetem Aether auf und leitet in die Lösung getrocknetes Chlorwasserstoffgas ein, so fällt momentan ein weisses Salz aus. Dasselbe erweist sich aber als nichts weiter als das Chlorhydrat des Anthranilsäuremethylesters. In Wasser ist das Salz leicht löslich, lässt aber beim Lösen schon etwas Ester als ungelöstes Oel zurück. Im Filtrat scheidet sich mit Soda Anthranilsäuremethylester ab. Eine quantitative Bestimmung der angelagerten Salzsäure des über Kalihydrat getrockneten Materials gab folgendes Resultat:

0,3782 Grm. Salz gaben 0,2878 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N.HCl$:	Gefunden:
HCl	19,43	19,35 %.

Ber. für $C_{17}H_{18}O_4N_2.2HCl$:

HCl 18,84 %.

Dass das Salz thatsächlich salzsauren Anthranilsäuremethylester repräsentirt, wird ausser durch den Schmelzpunkt (190°)[1])

[1]) Hesse u. Zeitschel haben neuerdings (Ber. 34, 300) für salzsauren Anthranilsäuremethylester den Schmelzp. 178°—179° angegeben.

auch durch die Thatsache bewiesen, dass die Lösung des Salzes beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure kein Diphenylmethanderivat liefert, was der Fall sein müsste, wenn der Formaldehydrest noch vorhanden wäre.

Meine Erfahrungen stimmen also vollständig mit denen von Eibner[1]) über die Basicität derartiger Methylendiaminderivate überein.

Wässrige Natronlauge wirkt auf den Körper nicht ein, alkoholische Natronlauge liefert bei einstündigem Kochen auf dem Wasserbade Anthranilsäure. Beim Erhitzen mit wässriger Silbernitratlösung unter Druck spaltet der Körper Formaldehyd ab, welcher das Silbernitrat reducirt. Nebenbei bildet sich ein rother (vielleicht fuchsinartiger) Farbstoff.

Versuche, die Wasserstoffatome der Imidgruppen des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters durch Benzoylreste zu ersetzen, schlugen fehl, selbst wenn nach der Methode von Deninger[2]) gearbeitet wurde. Auch Eibner[3]) giebt an, dass die Acylirung derartiger Methylendiaminderivate nicht möglich sei. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte ebenfalls ein Acetylderivat nicht erhalten werden.

Um die Imidwasserstoffatome durch Nitrosogruppen zu ersetzen, konnte wegen der Unbeständigkeit des Körpers gegen Mineralsäuren nicht in saurer Lösung mit Natriumnitrit gearbeitet werden. In Folge dessen wurde der Körper in Aether gelöst und in die ätherische Lösung ein starker Strom gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet, bis dieselbe unabsorbirt entwich. Es trat auch bald eine Ausscheidung weisser Nadeln ein. Das Filtrat hiervon scheidet bei guter Kühlung nach einigen Stunden noch eine ziemlich reichliche Quantität dieser Nadeln ab. Aber statt die der erwarteten Nitrosoverbindung zeigte der Körper alle Kennzeichen einer wahren Diazoverbindung. Er war äusserst zersetzlich, verpuffte stark beim Erwärmen und war in Wasser ungemein leicht löslich. Um

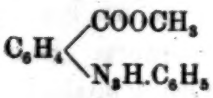
---

Der Unterschied gegen meine Angabe mag, wenn nicht in einer abweichenden Methode der Schmelzpunktsbestimmung, darin seinen Grund haben, dass die genannten Forscher vom Neroliöl ausgingen, in Folge dessen wahrscheinlich ein nicht ganz reines Produkt unter den Händen hatten; ich habe mir dagegen das Salz aus synthetischem Ester hergestellt.

[1]) Ann. Chem. **302**, 360.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 479. [3]) Ann. Chem. **302**, 351.

diese Diazoverbindung in einer der Analyse leichter zugänglichen Form zu erhalten, wurde zu ihrer wässrigen Lösung eine solche von Anilinchlorhydrat gesetzt und mit Natriumacetat die Diazoaminoverbindung gefällt. Die Analyse ergab Werthe, welche darauf stimmten, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure Formaldehyd ausgetreten war unter Bildung von salpetersaurem Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester. Die Diazoaminoverbindung erwies sich nämlich nach der Formel:



zusammengesetzt. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 71° und soll unten beschrieben werden.

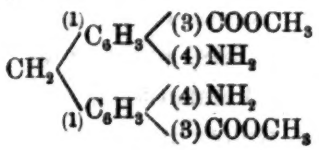
Der Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester löst sich beim Erwärmen in 10 procent. Salzsäure auf, giebt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder eine Fällung. Wird aber die salzsaure Lösung — eine 15 procent. Salzsäure hat sich durch die Erfahrung als am vortheilhaftesten erwiesen — 10—15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr, oder doch nur eine Trübung, während die Lösung jetzt beim Erkalten einen gelben, dicken Brei liefert, der mit Ammoniak weisse, krystallinische Flocken giebt. Denselben Körper erhält man beim Fällen der warmen Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge. Er fällt hierbei in Flocken oder auch in teigiger Form, wird aber in letzterem Falle sehr bald fest. Der Körper schmilzt bei 147° und krystallisirt aus Alkohol in Form abgerundeter Blättchen von weisser Farbe. Löst man ihn in heissem Weingeist, worin er mit blauer Fluorescenz leicht löslich ist, und verdünnt dann mit kaltem Wasser, so fällt er als Emulsion, erwärmt man aber nochmals, so bilden sich rein weisse, prachtvoll glänzende Blättchen, bisweilen auch lanzettliche Nädelchen vom gleichen Schmelzpunkt. Der Körper zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften, ist aber gegen Alkalien in der Kälte beständig. Die Analyse ergiebt, dass er mit dem Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester isomer ist. Er ist gegen Hitze wenig beständig, färbt sich beim Erwärmen stark braun und giebt darum nach dem

Trocknen bei 100° zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff (I und II). Trocknet man über Schwefelsäure, so erhält man stimmende Resultate (III und IV).

I. 0,2008 Grm. Subst. gaben 0,4675 Grm. CO_2 u. 0,1036 Grm. H_2O.
II. 0,1970 Grm. Subst. gaben 0,4562 Grm. CO_2 u. 0,0994 Grm. H_2O.
III. 0,2203 Grm. Subst. gaben 0,5202 Grm. CO_2 u. 0,1155 Grm. H_2O.
IV. 0,1967 Grm. Subst. gaben 15,3 Ccm.³ N bei 13° u. 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{17}H_{18}O_4N_2$:	64,91	5,78	8,94 %
Gefunden:			
I.	63,51	5,77	—
II.	63,20	5,65	—
III.	64,41	5,87	—
IV.	—	—	9,01 %.

Der Körper ist demnach p-Diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester:



Um den Nachweis zu führen, dass beide Imidogruppen des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters beim Erwärmen mit Salzsäure sich in Aminogruppen verwandelt hatten, wurde von der vorstehend beschriebenen Verbindung das Chlorhydrat dargestellt und sein Gehalt an Salzsäure quantitativ bestimmt. Das Chlorhydrat entsteht rein, wenn in die ätherische Lösung der Base trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Das ausfallende weisse Salz wird über Schwefelsäure und Alkali getrocknet, es ist ziemlich zersetzlich und färbt sich namentlich am Licht leicht gelb. Beim Lösen in Wasser tritt schon hydrolytische Spaltung ein, deshalb wurde zur quantitativen Bestimmung des angelagerten Chlorwasserstoffs das Salz mit Wasser versetzt und soviel Salpetersäure zugegeben, bis klare Lösung eintrat. Hierauf wurde mit $AgNO_3$ gefällt.

0,4135 Grm. Substanz gaben 0,3032 Grm. AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_4N_2.2HCl$:	Gefunden:
Cl	18,83	18,64 %.

Um die Stellung der Substituenten in dem Diaminodiphenylmethandicarbonsäuredimethylester einwandsfrei festzu-

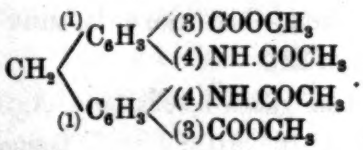
legen, wurde versucht, den Körper durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck in p-Diaminodiphenylmethan überzuführen. Eine Reaction tritt erst bei 230° ein, gewöhnlich springen hierbei die Einschmelzröhren; gelingt es, sie ganz zu halten, so zeigt sich, dass unter Verkohlung der Substanz eine tiefer gehende Zersetzung eingetreten ist. p-Diaminodiphenylmethan lässt sich nicht nachweisen.

Andererseits wurde versucht, die Aminogruppen durch Wasserstoff zu ersetzen. Der Körper wurde in Alkohol gelöst, Salzsäuregas eingeleitet bis zur stark sauren Reaction, dann unter Kühlung ein trockner Strom von salpetriger Säure, bis letztere unabsorbirt entwich. Hierauf wurde zwecks Entfernung überschüssiger salpetriger Säure ein trockner Luftstrom durch die Lösung geblasen und die Lösung schliesslich in siedenden, absoluten Alkohol allmählich eingegossen. Hierbei trat Geruch nach Acetaldehyd auf. Beim Abdestilliren hinterblieb ein Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, auch nicht unzersetzt destillirbar war; in Folge dessen konnte es nicht weiter untersucht werden. Auch beim Arbeiten mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung erhielt ich keine krystallisationsfähigen Produkte.

Versucht man die Aminogruppen in bekannter Weise durch Verkochen der Diazoverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure durch Hydroxyle zu ersetzen, so erhält man gelbe, amorphe Produkte, welche sich zu Folge ihrer Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht reinigen lassen.

Ferner wurden noch einige weitere Derivate des Diaminodiphenylmethandicarbonsäuredimethylesters hergestellt, die nachstehend beschrieben sind.

Diacetyl-p-diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester,



Darstellung:

1 Mol. p-Diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester, $2^1/_2$ Mol. Essigsäureanhydrid und ungefähr 1 Mol. ent-

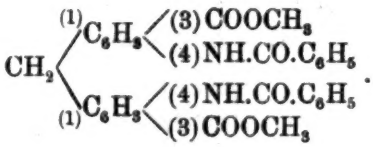
wässertes Natriumacetat werden am Rückflusskühler $^3/_4$ Stunde lang im Sieden erhalten. Das erkaltete Produkt wird zwecks Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids mehrmals mit absolutem Alkohol zur Trockniss verdampft. Dann wird mit verdünnter Sodalösung aufgenommen, filtrirt und der Rückstand zwecks Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der nunmehrige Rückstand wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas frisch ausgekochter Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält schwach gefärbte, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 161°—163°.

Analysenergebnisse:

I. 0,2001 Grm. Subst. gaben 0,4610 Grm. CO_2 u. 0,0998 Grm. H_2O.
II. 0,1843 Grm. Subst. gaben 11,15 Cm.^{3} N bei 11° u. 744,5 Mm B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{21}H_{22}O_6N_2$:	63,28	5,57	7,05 %
Gefunden:			
I.	62,85	5,58	—
II.	—	—	7,07 %.

Dibenzoyl-p-diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester,



Darstellung:

Man schüttelt die salzsaure Lösung des Diaminodiphenylmethandicarbonsäuredimethylesters mit $2^1/_2$—3 Mol. Benzoylchlorid während $1^1/_2$ Stunde, setzt darauf noch überschüssige Salzsäure zu und filtrirt. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Sodalösung zwecks Entfernung der gebildeten Benzoësäure und krystallisirt ihn dann mehrmals aus verdünnter Essigsäure um. Der Körper bildet schwach bräunliche Nädelchen und zeigt den Schmelzp. 221,5°.

Einfacher und in besserer Ausbeute erhält man den Körper, wenn man nach Deninger[1]) benzoylirt. Das Ausgangsmaterial wird in Pyridin gelöst und die berechnete Menge

[1]) Dies. Journ. (2) **50**, 479.

Benzoylchlorid allmählich zugegeben. Nach zweistündigem Stehen fällt man mit Wasser und filtrirt nach einiger Zeit. Der Rückstand wird zwecks Entfernung nicht veränderten Ausgangsmaterials mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann auch mehrmals aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

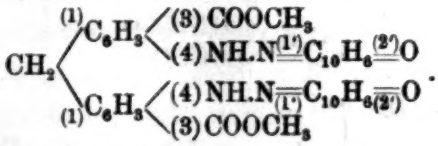
Analysenergebnisse:

0,1800 Grm. Subst. gaben 0,4639 Grm. CO_2 und 0,0763 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{31}H_{26}O_6N_2$:	Gefunden:
C	71,23	70,80 %
H	5,02	4,75 „ .

Die beiden Aminogruppen des Diaminodiphenylmethandicarbonsäuredimethylesters lassen sich ferner durch Diazotirung nachweisen.

Wird der Körper in üblicher Weise in salzsaurer Lösung tetrazotirt und die entstandene Tetrazoverbindung mit β-Naphtol in alkalischer Lösung gekuppelt, so erhält man einen tiefrothen Azokörper, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in Alkalien wie in den meisten organischen Solventien auszeichnet. Derselbe lässt sich nur sehr schwierig, und zwar aus siedendem Eisessig zur Krystallisation bringen; man erhält kleine derbe Krystalle von dunkelrother Farbe und grünem Oberflächenglanz. Dem Körper dürfte folgende Constitution zukommen:



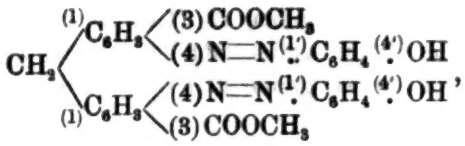
Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1382 Grm. Substanz gaben 10,6 Cm.³ N bei 14,5° und 754 Mm. B.

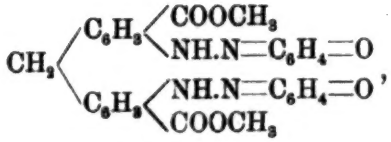
	Berechnet für $C_{37}H_{28}O_6N_4$:	Gefunden:
N	8,99	8,98 %.

Ein ähnlicher Körper wird erhalten, wenn man den Diaminodiphenylmethandicarbonsäuredimethylester in der üblichen Weise in salzsaurer Lösung tetrazotirt und die Lösung der entstandenen Tetrazoverbindung in die durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von Phenol einlaufen lässt. Beim Ansäuern fällt der Azofarbstoff in braunrothen Flocken aus, welche in den gebräuchlichen Solventien zu geringe Löslichkeit zeigen, als dass sie daraus zweckmässig hätten umkrystallisirt

werden können. Zur Reinigung musste demnach ein anderer Weg beschritten werden. Der Körper wurde abwechselnd in wässrigem Ammoniak gelöst und dann wieder mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag aber bis zur Chlorfreiheit des Filtrats ausgewaschen. Man erhält so den Oxyazofarbstoff nach dem Trocknen als braunrothes Pulver. Seine Constitution ist folgende:



beziehentlich



Diphenylmethandicarbonsäuredimethylesterdisazophenol.

Stickstoffbestimmung:

0,2372 Grm. Substanz gaben 22,0 Cm.³ N bei 14° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_{29}H_{24}O_6N_4$:	Gefunden:
N	10,71	10,82 %.

Da auch andere Azoverbindungen dieses Diphenylmethanderivates durch geringe Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet waren, wurde eine Diazoaminoverbindung darzustellen versucht, um zu erkennen, wie salpetrige Säure auf das umgelagerte Derivat einwirke im Gegensatz zu dem Methylendiaminderivat. Es wurde deshalb der p-Diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester in der üblichen Weise tetrazotirt, die Tetrazolösung mit salzsaurem Anilin in molekularer Menge und schliesslich mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Der fallende Diazoaminokörper sieht gelbgrün aus; er wird abfiltrirt und auf dem Thonteller getrocknet. Er ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, Petroläther und Ligroïn, aber ungemein leicht löslich in Benzol. In Eisessig ist er etwas löslich, aber nicht ohne Zersetzung. Zur Reinigung wurde der Körper mehrmals in Benzol gelöst und aus der Lösung mittels Ligroïn in dunkelgelben, mikrokrystallinischen,

stark verfilzten Nädelchen gefällt. Zur Analyse gelangten stets die Mittelfractionen. Der Körper zeigt keinen Schmelzpunkt, bei starkem Erhitzen zersetzt er sich allmählich, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2037 Grm. Subst. gaben 0,4923 Grm. CO_2 u. 0,0923 Grm. H_2O.
II. 0,1824 Grm. Subst. gaben 21,5 Cm.³ N bei 9,5° und 754 Mm. B.
III. 0,1657 Grm. Subst. gaben 21,0 Cm.³ N bei 17° und 752 Mm. B.
IV. 0,1288 Grm. Subst. gaben 16,5 Cm.³ N bei 18° und 757 Mm. B.
V. 0,1787 Grm. Subst. gaben 23,1 Cm.³ N bei 20,5° u. 744 Mm. B.
VI. 0,2263 Grm. Subst. gaben 29,3 Cm.³ N bei 14° und 749 Mm. B.
VII. 0,1654 Grm. Subst. gaben 21,1 Cm.³ N bei 14° und 756 Mm. B.

	Berechnet für	C	H	N
a)	$CH_2\left(C_6H_3\begin{matrix}COOCH_3\\N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)_2$:	66,61	5,02	16,12 %
b)	$CH_2\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}COOCH_3\\N_2HC_6H_5\end{matrix}\\C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\COOCH_3\end{matrix}\end{matrix}$:	65,98	5,30	13,42 „
	Gefunden:			
	I.	65,93	5,07	— „
	II.	—	—	14,09 „
	III.	—	—	14,63 „
	IV.	—	—	14,82 „
	V.	—	—	14,53 „
	VI.	—	—	15,05 „
	VII.	—	—	15,00 „.

Die Analyse ergab somit Werthe, die zwischen denen unter a und b liegen; es scheint sich demnach ein Gemisch der beiden Körper gebildet zu haben, das sich auf dem beschrittenen Wege nicht trennen lässt. Bei wiederholten Darstellungen ergaben sich wechselnde Werthe, wie die Stickstoffbestimmungen zeigen. I und II, III und IV, V, VI und VII gehören je zusammen.

Verseifung des Diaminodiphenylmethandicarbonsäureesters.

Dieselbe vollzieht sich am glattesten beim Kochen des Körpers mit überschüssigem, alkoholischem Natron während einer Stunde auf dem Wasserbade. Der Rückstand beim Eindampfen wird in verdünnter Salzsäure gelöst; nach dem

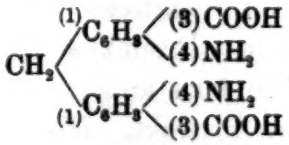
Filtriren wird mit Natriumacetat gefällt. Man erhält so ein gelbliches Pulver, welches zu Folge seiner Zwitternatur sowohl in Mineralsäuren, als in Alkalien löslich ist. Es lässt sich am zweckmässigsten reinigen durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Essigsäure. Es fällt hierbei sofort ein gelbliches, krystallinisches Pulver aus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war. Andernfalls bleibt die Lösung auf Zusatz von Essigsäure klar und scheidet erst nach längerem Stehen ganz schwach gelb gefärbte, wohlausgebildete, lanzettliche Nadeln ab, besonders wenn man die Essigsäure in der Wärme zusetzt und langsam erkalten lässt. Dieselben Nadeln erhält man beim Stehen der Mutterlauge des durch Essigsäure abgeschiedenen Niederschlages. Sie zeigen die gleichen Eigenschaften wie die pulverförmige Modification, welche sich unter dem Mikroskop als aus ebensolchen, nur bedeutend kleineren Nädelchen zusammengesetzt erweist. Der Körper zeigt keinen Schmelzpunkt; bei 239° beginnt er, sich zu zersetzen.

Analysenergebnisse:

I. 0,1981 Grm. Subst. gaben 0,4536 Grm. CO_2 u. 0,0927 Grm. H_2O.
II. 0,1102 Grm. Subst. gaben 9,4 Cm.³ N bei 16° und 750 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{15}H_{14}O_4N_2$:	62,90	4,93	9,81 %
Gefunden:			
I.	62,46	5,24	—
II.	—	—	9,88 %.

Der erhaltene Körper ist demnach p-Diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäure,



Zur näheren Charakterisirung dieser Säure wurden die Reactionen ihrer Salze studirt. Das Ammonsalz wird erhalten durch Auflösen der Säure in einer reichlichen Quantität Aether und Einleiten getrockneten Ammoniakgases. Nach ungefähr 12—18 Stunden hat sich die anfängliche Trübung zu einem flockigen Niederschlag zusammengeballt. Das Ammonsalz,

$$CH_2\left(C_6H_3{\overset{NH_2}{\underset{COONH_4}{}}}\right)_2,$$

ist von weisser Farbe und in Wasser leicht löslich; es ist, wie sämmtliche Salze dieser Säure, ziemlich unbeständig und zeigt mit anderen Salzen durch doppelte Umsetzung folgende Reactionen:

$AgNO_3$:	weisser Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	weisser Niederschlag;
$HgCl_2$:	weisser Niederschlag;
$CuSO_4$:	grüner Niederschlag;
$FeCl_3$:	braunvioletter Niederschlag;
$FeSO_4$:	weisser Niederschlag, sich bald oxydirend;
$SnCl_2$:	weisser Niederschlag;
$ZnCl_2$:	weisser Niederschlag;
$C_6H_5.NH_2.HCl$:	weisser Niederschlag.

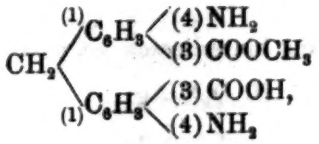
Das Silbersalz dieser Säure zersetzt sich schon beim Stehen im Exsiccator, so dass Bestimmungen des Silbergehaltes wechselnde, nicht auf die Theorie stimmende Resultate lieferten.

Diaminodiphenylmethandicarbonsäuremonomethylester.

Hat man bei der Umwandlung des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters in den Diaminodiphenylmethandicarbonsäuredimethylester zu lange auf dem Wasserbade erwärmt, oder kocht man die Reactionsflüssigkeit lebhafter auf, so findet sich neben jenem Umlagerungsprodukt eine Säure von stark ausgesprochenen Eigenschaften. Dieselbe ist aber auch gleichzeitig basischer Natur. Wenn man die Lösung des ursprünglichen Produktes in ca. 15 procent. Salzsäure eine ganze Stunde lang kocht, so ist diese Säure-Base das einzige entstandene Produkt. Die Lösung bleibt bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak völlig klar, und giebt die Aminosäure nur bei vorsichtigem Neutralisiren der sauren Lösung oder beim Ansäuern der ammoniakalisch gemachten Lösung mit verdünnter Essigsäure. Die Aminosäure erscheint zunächst als grünlich-gelbes, amorphes Pulver, das erst nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol und zweimaligem, gleichzeitigem Auskochen mit Thierkohle

deutlich ausgebildete, schwach bräunliche Nädelchen bildete, welche zu kugeligen Aggregaten angehäuft waren und bei 178°—179° schmolzen.

Diese Aminosäure ist, wie die Analyse ergab, durch halbseitige Verseifung des Diaminodiphenylmethandicarbonsäureesters entstanden und hat demnach folgende Constitution:



Diaminodiphenylmethandicarbonsäuremonomethylester.

Elementaranalysen dieses Körpers wurden sowohl mit dem viermal, als mit dem siebenmal umkrystallisirten Produkt ausgeführt. Die Resultate nähern sich im letzteren Falle der Theorie besser als im ersteren.

I. 0,1907 Grm. Subst. gaben 0,4427 Grm. CO_2 u. 0,0921 Grm. H_2O.
II. 0,2001 Grm. Subst. gaben 0,4659 Grm. CO_2 u. 0,0996 Grm. H_2O.
III. 0,1845 Grm. Subst. gaben 14,6 Cm.³ N bei 10° und 754 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{16}H_{16}O_4N_2$:	63,96	5,37	9,35 %
Gefunden:			
I.	63,32	5,40	—
II.	63,53	5,57	—
III.	—	—	9,44 %.

Zur näheren Charakterisirung dieser Säure wurde ihr Ammonsalz dargestellt durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die ätherische Lösung der Säure. Da die zur Lösung der Säure nöthige Menge Aether ziemlich beträchtlich ist, wird die Lösung beim Einleiten des Ammoniakgases nur milchig trübe, ohne dass sich ein filtrirbarer Niederschlag abscheidet. Erst nach längerem Stehen aggregirt sich das Ammonsalz zu kugelförmig angeordneten, feinen, prismatischen Nädelchen. Mit der wässrigen Lösung dieses Salzes wurden Reactionen auf andere Salze ausgeführt.

$AgNO_3$: weisser Niederschlag (zersetzlich);
$Pb(NO_3)_2$: weisser Niederschlag;
$HgCl_2$: weisser Niederschlag;
$CuSO_4$: grüner Niederschlag;
$SnCl_2$: weisser Niederschlag;
$FeCl_3$: braunvioletter Niederschlag;

$FeSO_4$: weisser Niederschlag, sich bald oxydirend;
$ZnCl_2$: weisser Niederschlag;
$MgSO_4$: weisser Niederschlag;
$C_6H_5NH_2.HCl$: weisser Niederschlag.

Um mit Sicherheit entscheiden zu können, dass eine einbasische Säure vorlag, wurde der Silbergehalt des Silbersalzes quantitativ bestimmt.

0,1224 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0323 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	26,51	26,39 %.

Formaldehyd vermag auch noch in anderer als der oben angegebenen Weise mit Anthranilsäuremethylester zu reagiren; z. B. erhält man ein weisses, amorphes Produkt bei der Einwirkung von Formaldehydlösung auf eine eiskalte Lösung von salzsaurem Anthranilsäuremethylester in stark verdünnter Salzsäure.

Acetaldehyd und Anthranilsäuremethylester.

Condensationsprodukte von Acetaldehyd mit aromatischen primären Aminen sind zuerst von Schiff[1]) erhalten worden. Die Aethylidenanthranilsäure ist von Niementowski und Orzechowski[2]) beschrieben worden.

Dass sich bei Einwirkung von Acetaldehyd auf Amine Aethylidenderivate nach Art der Schiff'schen Basen bilden, welche in zwei stereomeren Modificationen auftreten können, ist zuerst von v. Miller und Plöchl[3]) vermuthet worden. A. Eibner ist es gelungen, dieser Hypothese die experimentelle Stütze zu verleihen. Er hat zwei stereomere Aethylidenaniline[4]) und zwei stereomere Aethyliden-o-toluidine[5]) hergestellt. — Dem Diphenylmethylendiaminderivat homologe Aethylidendiaminabkömmlinge sind durch Condensation von Acetaldehyd mit Aminen zuerst von Eibner[6]) erhalten worden.

Bei Ausschluss eines Condensationsmittels wirkt Acetaldehyd ähnlich wie Formaldehyd auf Anthranilsäuremethyl-

[1]) Ann. Chem. Suppl. 3, 343; Das. 210, 118.
[2]) Ber. 28, 2811. [3]) Das. 25, 2020. [4]) Das. 33, 3460.
[5]) Ber. 33, 3460. [6]) Das. 30, 1444.

ester ein. Giebt man zu der ätherischen Lösung des letzteren einen Ueberschuss von Acetaldehyd (Siedep. 21°) und überlässt das Gemisch in einem geschlossenen Gefässe einige Tage sich selbst, so findet man nach dieser Zeit das Condensationsprodukt in prachtvollen, grossen, farblosen Krystallen von schwach violettblauer Fluorescenz ausgeschieden. Dasselbe ist sofort analysenrein. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ergiebt es Werthe, die auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_4N_2$ stimmen.

I. 0,1951 Grm. Subst. gaben 0,4688 Grm. CO_2 u. 0,1071 Grm. H_2O.
II. 0,2117 Grm. Subst. gaben 0,5099 Grm. CO_2 u. 0,1146 Grm. H_2O.
III. 0,2596 Grm. Subst. gaben 19,1 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B
IV. 0,2226 Grm. Subst. gaben 16,8 Cm.³ N bei 14,5° u. 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{18}H_{20}O_4N_2$:	65,82	6,14	8,55 %
Gefunden:			
I.	65,54	6,14	—
II.	65,70	6,06	—
III.	—	—	8,66 %
IV.	—	—	8,85 „

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3173 Grm. Substanz gaben in 20,02 Grm. Benzol eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0,270°.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden:
M.G.	328,3	293,5.

Der Körper wird auf dem angegebenen Wege direct rein erhalten und zeigt in solchem Zustande den Schmelzp. 130° bis 131°. Bei längerem Stehen an der Luft verändert er sich ein wenig, sein Schmelzpunkt sinkt etwas, dabei tritt Geruch nach Anthranilsäuremethylester auf. Auch beim Kochen mit Alkohol zersetzt er sich schon, die Lösung färbt sich gelb, und es entweicht Acetaldehyd.

Der Körper ist ziemlich löslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol, absolutem Alkohol und heissem Ligroïn, schwerer in kaltem, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Er lässt sich aus heissem Ligroïn umkrystallisiren und bildet dann kleine, derbe Krystalle vom Schmelzp. 130° bis 131°. Seine Lösungen zeigen sämmtlich intensiv blaue Fluorescenz.

Der Körper zeigt keine basischen Eigenschaften. Er löst sich zwar in wässriger Salzsäure, besonders in der Wärme,

leicht auf, spaltet sich aber hierbei vollständig in seine Componenten. Auch in alkoholischer Salzsäure löst er sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Aether fällt aus dieser Lösung salzsaurer Anthranilsäuremethylester vom Schmelzp. 190°. Auch die trockne benzolische Lösung des Körpers scheidet beim Behandeln mit trocknem Chlorwassertoffgas nur salzsauren Anthranilsäuremethylester ab.

Auf Grund der Analyse und seines Verhaltens darf daher diesem Körper die Constitution:

$$CH_3.CH\begin{matrix}NH(1)C_6H_4(2)COOCH_3\\NH(1)C_6H_4(2)COOCH_3\end{matrix},$$

Diphenyläthylidendiamindicarbonsäuredimethylester, zugeschrieben werden.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man die Componenten in 90 procent. Alkohol oder auch ohne Lösungsmittel unter Eiskühlung aufeinander wirken lässt. Besonders in letzterem Falle wird die Reaction leicht sehr heftig.

Eine Umlagerung dieses Körpers zu einem Diphenyläthanderivat konnte nicht erzielt werden.

Der Diphenyläthylidendiamindicarbonsäuredimethylester lässt seine Imidwasserstoffatome nicht durch Säureradicale ersetzen. Versucht man ihn nach Deninger[1]) zu benzoyliren durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung, so erhält man gleichwohl ein Reactionsprodukt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dasselbe zum Theil als schmierige Masse, welche bald fest wird, zum Theil in feinen weissen Nadeln ab. Der erhaltene Körper krystallisirt aus Ligroïn in schönen weissen Nadeln, welche bei 100° unzersetzt schmelzen. Bei der Analyse stellte er sich als benzoylirter Anthranilsäuremethylester, Benzanilid-2′-carbonsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(2)COOCH_3\\(1)NH.COC_6H_5\end{matrix},$$

heraus.

Analysenergebnisse:

I. 0,2054 Grm. Subst. gaben 0,5332 Grm. CO_2 u. 0,1038 Grm. H_2O.
II. 0,2356 Grm. Subst. gaben 11,7 Cm.³ N bei 12,5° u. 740 Mm. B.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 479.

Berechnet für	C	H	N
$C_{15}H_{13}O_3N$ [1])	70,55	5,14	5,50 %
Gefunden:			
I.	70,82	5,53	—
II.	—	—	5,75 %.

Der Benzanilid-2′-carbonsäuremethylester ist bisher noch nicht beschrieben worden. Zur Identificirung mit dem auf obigem Wege erhaltenen Produkte wurde er aus Anthranilsäuremethylester durch Benzoylirung nach der Methode von Deninger hergestellt. Es wurde auf diesem Wege ein mit dem vorstehend beschriebenen vollkommen identisches Derivat erhalten.

Anders als in ätherischer Lösung wirkt Acetaldehyd auf eine wässrig-salzsaure Lösung von Anthranilsäuremethylester ein. Lässt man auf eine solche überschüssigen Acetaldehyd in der Kälte einwirken, so scheiden sich bald weisse Flocken ab, die sich nach einigen Stunden beträchtlich vermehrt haben. Man filtrirt ab und setzt zum Filtrat eine weitere Quantität Acetaldehyd, um die durch Verdunstung entstandenen Verluste zu decken, und erhält so weitere Quantitäten der weissen Flocken. Dieselben lassen sich aus siedendem Alkohol oder besser aus siedendem Ligroïn umkrystallisiren, und verwandeln sich hierbei in kleine, derbe, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 146°. Dieselben zeigen in ihren Lösungen eine violettblaue Fluorescenz. Die Analyse stimmt auf einen Körper von der Zusammensetzung:

$$C_8H_9O_2N + C_2H_4O - H_2O = C_{10}H_{11}O_2N.$$

Analysenergebnisse:

I. 0,1552 Grm. Subst. gaben 0,3867 Grm. CO_2 u. 0,0915 Grm. H_2O.
II. 0,1630 Grm. Subst. gaben 11,0 Cm.³ N bei 8° und 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{10}H_{11}O_2N$:	67,75	6,26	7,93 %
Gefunden:			
I.	67,96	6,59	—
II.	—	—	8,16 %.

[1]) Der Körper $CH_3.CH\begin{cases}N\begin{cases}CO.C_6H_5\\C_6H_4.COOCH_3\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_4.COOCH_3\\CO.C_6H_5\end{cases}\end{cases}$ würde erfordern:

C 71,60 %; H 5,26 %; N 5,24 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass für den vorliegenden Körper die obige Formel zu verdoppeln ist.

0,3171 Grm. Substanz gaben in 20,99 Grm. Benzol eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0,225°.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_2$:	Gefunden:
M. G.	354,3	336,0.

Die Bildung dieses Körpers dürfte sich in der salzsauren Lösung derart vollziehen, dass sich zunächst aus dem Acetaldehyd unter Einwirkung der Salzsäure Aldol bildet, ein Molekül dieses aber sich mit 2 Mol. Ester unter Austritt von 2 Mol. Wasser condensirt nach folgendem Schema:

$$2CH_3CHO = CH_3.CHOH.CH_2.CHO;$$

$$CH_3.CHOH.CH_2.CHO + 2H_2N.C_6H_4.COOCH_3 =$$

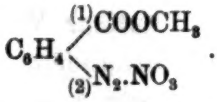
$$2H_2O + CH_3.CH.CH_2.CH{:}\ N.C_6H_4.COOCH_3$$

$$\quad\quad\quad

aldehyd bildet dann primär Aldol, welches sich mit 2 Mol. Ester zu einer dimolekularen Schiff'schen Base condensirt.

Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester und Derivate.

Schon oben[1]) wurde erwähnt, dass beim Behandeln des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters mit gasförmiger salpetriger Säure das Nitrat des Diazobenzol-o-carbonsäuremethylesters entsteht,



Dieser Körper wurde auf dem oben angedeuteten Wege mit salzsaurem Anilin und Natriumacetat in den Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester übergeführt. Derselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 71°; er ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1571 Grm. Subst. gaben 0,3776 Grm. CO_2 u. 0,0726 Grm. H_2O.
II. 0,1404 Grm. Subst. gaben 19,9 Cm.³ N bei 11° und 751 Mm. B.
III. 0,2515 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 24,0 Cm.³ N bei 13° und 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{12}O_2N_2$:	65,83	5,14	16,50	11,00 %
Gefunden:				
I.	65,56	5,17	—	—
II.	—	—	16,76	—
III.	—	—	—	11,27 %.

Diesen Körper kann man natürlich auch erhalten, ausgehend vom Anthranilsäuremethylester. Derselbe wird in der üblichen Weise in salzsaurer Lösung diazotirt, wobei es sich empfiehlt, nicht zu langsam zu verfahren, da der salzsaure Ester sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser leicht ausscheidet, und zwar oft in derben Krystallen, welche sich auch beim Diazotiren nur sehr schwer wieder lösen. Bei der Diazotirung verschwindet die blauviolette Fluorescenz der Lösung vollständig. Hierauf setzt man die wässrige Lösung des salzsauren Anilins zu. Bei Zugabe von Natriumacetat bildet sich zunächst eine gelbe Emulsion, bald tritt Aus-

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 248.

scheidung einer schmierigen, gelben Masse ein, welche nach mehrstündigem Stehen ganz fest und sandig wird. Dieser Diazoaminokörper zeigt absolut die gleichen Eigenschaften wie der vorstehend beschriebene. Er lässt sich leicht aus einer geringen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiren, wobei er sich in schönen, oft sehr langen, schwefelgelben Nadeln abscheidet. Die alkoholische Lösung des Rohproduktes zeigt eine tiefrothe, die des reinen Körpers eine gelbe Farbe. In der Mutterlauge ist wegen der ziemlich beträchtlichen Löslichkeit des Körpers auch in kaltem Weingeist noch eine nicht unbeträchtliche Quantität vorhanden. Der grösste Theil derselben kann durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser unter kräftigem Rühren ausgefällt werden. Man erhält hierbei bräunliche Nadeln, die man absaugt und mit wenig Alkohol nachwäscht, wobei sie rein gelb werden. Um sie von gleicher Reinheit wie die ersten Produkte zu haben, muss man sie nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisiren. Auch die Analyse dieses Körpers ergab die völlige Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen.

Analysenergebnisse:

I. 0,2071 Grm. Subst. gaben 0,4984 Grm. CO_2 u. 0,0952 Grm. H_2O.

II. 0,2102 Grm. Subst. gaben 29,3 Cm.³ N bei 10,5° u. 754 Mm. B.

III. 0,2559 Grm. Substanz entwickelten beim Kochen mit Salzsäure 24,5 Cm.³ N bei 19° und 744 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{13}O_2N_3$:	65,83	5,14	16,50	11,00 %
Gefunden:				
I.	65,65	5,15	—	—
II.	—	—	16,59	—
III.	—	—	—	10,77 %.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und heissem Ligroïn, mässig in Petroläther, kaltem Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Diazoaminoverbindungen der Anthranilsäure und ihres Methylesters sind bisher noch nicht beschrieben worden. Es erschien daher von Interesse, Bildung und Verhalten derartiger o-Carbonsäuren von Diazoaminoverbindungen bezw. deren Methylester zu studiren, haben doch die Diazoaminoverbindungen seit ihrer Entdeckung lebhaftestes Interesse und eifrigste Discussion unter den Chemikern hervorgerufen.

Bekanntlich erhält man denselben Diazoaminokörper, wenn man

$$X.N_2Cl + Y.NH_2,$$

und wenn man

$$Y.N_2Cl + X.NH_2$$

kuppelt, eine Thatsache, welche die Annahme symmetrischer Formeln für die Diazoaminoverbindungen gerechtfertigt erscheinen lässt, wie sie von R. v. Walther gemacht worden ist.[1])

Versucht man demgemäss, den Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester aus Diazobenzolchlorid und dem Chlorhydrat des Anthranilsäuremethylesters herzustellen, so hat man zunächst Schwierigkeiten in Folge der Schwerlöslichkeit des salzsauren Anthranilsäuremethylesters in kaltem Wasser. Dieselben lassen sich jedoch durch Anwendung der richtigen Quantitäten Wasser, eventuell Zusatz von etwas Alkohol überwinden, aber wenn man zur Abscheidung der Diazoaminoverbindung Natriumacetat zusetzt, so zeigt sich, dass eine Kuppelung nicht eingetreten ist, denn es scheidet sich lediglich Anthranilsäuremethylester aus. Es wurde deshalb versucht, ein festes Diazobenzolsalz mit freiem Anthranilsäuremethylester in Pyridin zu kuppeln, welcher Körper ja als ausgezeichnetes Lösungsmittel manche Reaction begünstigt.

Zu diesem Zwecke wurde festes Diazobenzolnitrat in der üblichen Weise hergestellt. Sowohl das trockne, als das ätherfeuchte Salz kuppelt beim Eintragen in die mit Eis gekühlte Pyridinlösung des Esters mit diesem. Die Reaction ist ziemlich lebhaft und muss durch gute Kühlung und allmähliches Eintragen des Diazobenzolnitrates in Schranken gehalten werden. Beim Fällen mit Wasser scheidet sich der Diazoaminokörper in schmierigen Flocken ab. Er wird auf den Thonteller aufgestrichen und schliesslich aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält hierbei den oben beschriebenen Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester vom Schmelzp. 71°, wie zu erwarten war. Man kann zweckmässig gleich zu Anfang einige Tropfen Wasser zu der Pyridinlösung zugeben, das Diazobenzolnitrat löst sich dann schneller und die Reaction geht leichter von statten, sie vollzieht sich aber auch ohne Zusatz von Wasser.

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 528; **51**, 581; **55**, 548.

Der Grund für das Nichtkuppeln von Diazobenzolchlorid und Anthranilsäureester dürfte lediglich in der Schwerlöslichkeit des freien Anthranilsäureesters in Wasser zu suchen sein. Beim Zusatz von Natriumacetat scheidet er sich sofort in schmierigen Flocken aus und tritt nicht in Reaction. Aehnliche Verhältnisse wiederholen sich bei den Nitranilinen.

Man muss also zur Herstellung einer Diazoaminoverbindung aus Anthranilsäuremethylester in wässrig-essigsaurer Lösung von dessen Diazoverbindung und nicht umgekehrt von der des zu kuppelnden Amins ausgehen. Anders liegen die Verhältnisse bei der Anthranilsäure selbst. Dieselbe kuppelt zwar mit Diazoverbindungen, man erhält aber keine Diazoaminoverbindung, wenn man sie in salzsaurer Lösung diazotirt und dann mit einem Amin zu kuppeln sucht. Hierauf wird später eingegangen werden.

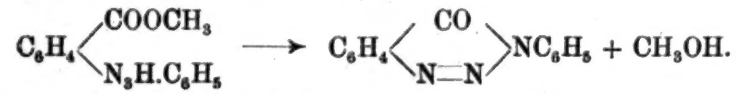
Das bei obiger Reaction angewandte Pyridin dient nur als Lösungsmittel und zur Paralysirung des an den Diazorest gebundenen Säureradicals. Eine tiefer gehende chemische Einwirkung, die etwa eine Bildung eines Diazoaminokörpers veranlasste, wo eine solche sonst nicht einzutreten pflegt, dürfte ihm nicht zukommen. Ein Versuch sollte in dieser Hinsicht Aufschluss geben. Bekanntlich vereinigen sich m-Diamine mit Diazokörpern in wässrig-essigsaurer Lösung direct zu Diaminoazokörpern ohne vorherige Bildung von Diazoaminoverbindungen. Um nun zu untersuchen, ob etwa in Pyridin sich eine Diazoaminoverbindung bilde, wurde festes Diazobenzolnitrat in die Lösung frisch destillirten m-Phenylendiamins n Pyridin eingetragen; nach einigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, das nach eintägigem Stehen fest wird und beim Umkrystallisiren aus viel Ligroïn sich in rothe Blättchen vom Schmelzp. 117,5° verwandelt. Es hat sich also auch hier Chrysoïdin gebildet. Der bisher unbekannte Diazoaminokörper konnte hierbei nicht erhalten werden.

Schon wenn versucht wurde, den Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, und hierbei stark aufgekocht wurde, so bildeten sich aus den gelben Nadeln bisweilen weisse vom Schmelzp. 151°. Diese Umsetzung lud zu näherer Untersuchung ein. Es zeigte sich,

dass, wenn man die Diazoaminoverbindung in Alkohol löst und durch Zusatz von Wasser als Emulsion wieder ausfällt, beim Kochen am Rückflusskühler die Lösung sich plötzlich klärt unter plötzlichem und stürmischem Aufkochen. Zunächst lag die Vermuthung nahe, dass Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eintrete, dieselbe bestätigte sich aber nicht.

Beim Erkalten setzt die Lösung grosse, fast weisse Nadeln vom Schmelzp. 151° ab. Dieselben zeigen starken Glanz und schönes Farbenspiel in Folge starker Lichtbrechung. Sie lassen sich aus absolutem oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren, sind in Aether schwer, in heissem Wasser nur wenig löslich und zeigen weder saure, noch basische Eigenschaften.

Auf Grund dieser Erfahrungen lag die Vermuthung nahe, dass der bei o-ständigen Substituenten mögliche Ringschluss auch hier eingetreten sei, begünstigt durch die Möglichkeit der Bildung eines leicht entstehenden Sechsringes:



Es tritt thatsächlich bei dem Aufkochen eine Abspaltung von Methylalkohol ein. Der erhaltene Körper zeigte die erwartete Zusammensetzung des n-Phenylphen-β-triazons.

Analysenergebnisse:

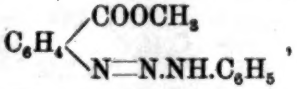
I. 0,2078 Grm. Subst. gaben 0,5318 Grm. CO_2 u. 0,0764 Grm. H_2O.
II. 0,2016 Grm. Subst. gaben 32,7 Cm.³ N bei 11° u. 738 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_9ON_3$:	69,90	4,07	18,87 %
Gefunden:			
I.	69,81	4,11	—
II.	—	—	18,84 %.

Wesentlich ist, dass bei der Bildung des n-Phenylphen-β-triazons aus dem Diazoamino-o-carbonsäureester Wasser zugegen ist, die Condensation vollzieht sich nur beim Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung. Der Ester bleibt unverändert, wenn man ihn für sich weit über seinen Schmelzpunkt (71°) und den des Triazons (151°) erhitzt; erst bei höheren Temperaturen als 200° beginnt er sich zu verändern, erleidet aber dann eine tiefer gehende Zersetzung, ohne das Triazon zu bilden. Auch längeres Kochen mit absolutem Alkohol lässt den Körper unverändert. Man könnte einwenden, dass die

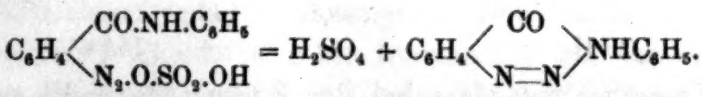
hierbei erreichte Temperatur nicht die gleiche Höhe besitze wie in der wässrig-alkoholischen Lösung. Es wurde deshalb je eine Probe des Diazoaminobenzol-o-carbonsäureesters einmal mit Alkohol, welcher durch Destillation über Natrium getrocknet war, das andere Mal mit dem gewöhnlich als absolut bezeichneten, $99^1/_2$ procent. Weingeist im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt. In keinem der beiden Fälle hatte sich auch nur eine Spur Triazon gebildet, zweifellos, weil kein Wasser zugegen war. — Auch Einwirkung solcher Mittel, welche Wasser oder Alkohol zu entziehen vermögen, z. B. Schmelzen mit Chlorzink oder Behandeln mit dem Monohydrat H_2SO_4 führen nicht zur Bildung des Triazons, sondern bedingen tiefergehende Zersetzung.

Nach der Bildung des n-Phenylphen-β-triazons aus dem Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester möchte es scheinen, als dürfe letzterem nur die folgende Formel zugeschrieben werden:



wenn man nicht bei Bevorzugung der symmetrischen Formulirung nach R. v. Walther eine intermediäre Anlagerung von Wasser annehmen will. Dass eine solche aber in der That stattzuhaben scheint, darauf deutet der Umstand hin, dass zur Bildung des Triazons die Gegenwart von Wasser unbedingt erforderlich ist.

Das n-Phenylphen-β-triazon ist bereits von Pictet und Gonset[1]) erhalten worden durch Diazotiren von o-Aminobenzanilid:

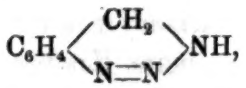


Ich habe die von den genannten Forschern gemachten Angaben vollständig bestätigt gefunden. Löst man das Anthranilsäureanilid, welches ich mir nach Kolbe[2]) aus Isatosäureanhydrid[3]) bereitete, in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und setzt Natriumnitritlösung zu, so fällt das Triazon schon in der Kälte in rein weissen Nadeln aus, welche mit

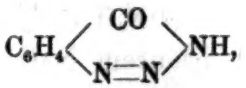
[1]) Chem. Centralbl. 1897, I, 413.
[2]) Dies. Journ. [2] 30, 476.
[3]) Ueber den Namen vergl. Erdmann, Ber. 32, 2163.

dem oben erhaltenen Körper identisch sind. Interessant ist hierbei, dass bei der Bereitung auf diesem Wege der Ring an einer anderen Stelle geschlossen wird, als bei der Bildung aus Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester.

Die einfachste Substanz dieser Klasse von Körpern, das Phendihydro-β-triazin,



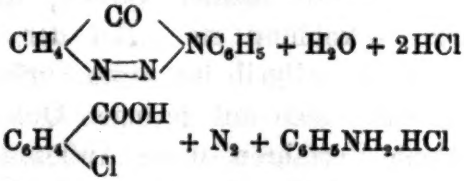
ist unbekannt. Das n-Phenylphendihydro-β-triazin hat Busch[1]) aus o-Aminobenzylanilin erhalten. Das Phenketodihydro-β-triazin oder Phen-β-triazon,



ist das am längsten bekannte Triazinderivat. Est ist zuerst von Weddige und Finger[2]) beim Behandeln von Anthranilamid mit salpetriger Säure erhalten und anfangs Benzazimid geheissen worden.

Das n-Phenyl-phen-β-triazon zeigt folgendes Verhalten:

Gegen Säuren ist es recht beständig, auch beim Kochen mit ihnen wird es nicht verändert. Erhitzt man es aber mit rauchender Salzsäure im Druckrohr während drei Stunden auf 130°—140°, so ist vollständige Spaltung eingetreten. Stickstoff tritt aus und neben Anilin bildet sich o-Chlorbenzoësäure, welche sich in dem erkalteten Rohre in schönen, langen Nadeln vom Schmelzp. 137° vorfindet. Daneben tritt auch ein schwacher Geruch nach Phenol auf. Um ein Urtheil darüber zu erhalten, ob die Spaltung im Sinne der Gleichung



die vorherrschende sei, oder ob Nebenreactionen in ausgedehntem Maasse auftreten, wurde bei einem zweiten Versuch die Chlorsalylsäure auf ein gewogenes Filter gebracht und mit wenig Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde ge-

[1]) Ber. 25, 448. [2]) Dies. Journ. [2] 35, 262; 37, 431.

wogen. 1,853 Grm. Substanz lieferten 1,004 Grm. Chlorsalylsäure, entsprechend einer Ausbeute von 54,2% der angewandten Substanz, während die Theorie eine solche von 70,2% erfordert, d. h. die Reaction verläuft zu mindestens (wegen der bei dem Verfahren möglichen Verluste) 77,2% in dem angedeuteten Sinne, ist also die bei weitem vorherrschende.

Wässrige Alkalien wirken in der Kälte auf das n-Phenylphen-β-triazon nicht ein, beim Kochen mit wässrigem Alkali oder schon bei schwachem Erwärmen mit alkoholischem Natron wird der Triazonring gesprengt unter Bildung von

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COONa\\(2)\,N_3H.C_6H_5\end{matrix},$$

diazoaminobenzol-o-carbonsaurem Natrium. Dieses Salz ist in Wasser fast unlöslich, bei längerem Stehen mit Wasser zersetzt es sich. In kaltem Alkohol ist es ziemlich löslich, leicht in heissem; durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist kann es in feinen, wohlausgebildeten Nädelchen von schwefelgelber Farbe rein erhalten werden. Beim vorsichtigen Versetzen der wässrig-alkoholischen Lösung oder der wässrigen Suspension des Salzes mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Versetzen mit überschüssiger Essigsäure wird das Salz unter Bildung der Diazoaminobenzol-o-carbonsäure zerlegt,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOH\\(2)\,N_3H.C_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Säure ist äusserst zersetzlicher Natur. Durch Mineralsäuren wird sie als Diazoaminoverbindung natürlich gespalten. Für sich oder in Lösung kann sie nur ganz vorübergehend über 50°—60° erhitzt werden, andernfalls tritt Zersetzung unter Verkohlung ein. Bei der Zerlegung des Salzes erscheint sie als hellgelb bis weiss, bräunt sich jedoch äusserst bald. Arbeitet man mit geringen Quantitäten, so gelingt es bei raschem Verfahren durch Auflösen in mässig erwärmtem Benzol und Fällen der rasch abgekühlten Lösung mit Petroläther weisse, glänzende Blättchen zu erhalten. Die Säure lässt sich durch Umkrystallisiren aus mässig erwärmtem Benzol reinigen, der in der Mutterlauge gelöste, recht beträchtliche Theil kann durch Fällen mit Petroläther gewonnen werden. Man erhält so schwach glänzende Blättchen von

bräunlichgelber Farbe, welche bald dunkler werden und bei 121° unter Verpuffung schmelzen. Die benzolische Lösung des Körpers scheidet beim langsamen Verdunsten den Körper in derben, schwach gelben Prismen ab.

Dieser Körper muss als Diazoaminoverbindung auch auf dem für die Darstellung derartiger Verbindungen üblichen Wege erhältlich sein. In der That bekommt man ihn bei der Diazotirung von Anilin und nachheriger Verkuppelung mit salzsaurer Anthranilsäure beim Versetzen mit Natriumacetat. Er wird auch erhalten bei der Kuppelung festen Diazobenzolnitrats mit Anthranilsäure und auch — wie zu erwarten — von Diazobenzolsulfat-o-carbonsäure mit Anilin in Pyridinlösung beim nachherigen Fällen mit Wasser. Die Reaction ist in beiden Fällen äusserst lebhaft, das Diazosalz darf nur allmählich in die Lösung des Amins in Pyridin eingetragen werden unter Kühlung von aussen. Die Reactionsflüssigkeit bildet alsbald einen dicken Brei, beim Versetzen mit Wasser scheidet sich noch mehr aus in gelbbraunen, glänzenden Blättchen. Man erhält die Diazoaminobenzol-o-carbonsäure merkwürdiger Weise nicht, wenn man Anthranilsäure in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und dann mit Anilin zu kuppeln sucht. Bei dem üblichen Verfahren entsteht nur eine sich ganz allmählich abscheidende tiefrothe, amorphe Fällung, deren weiteres Studium wegen Unmöglichkeit der Reinigung aufgegeben werden musste. Die Bildung einer Diazoaminoverbindung scheint die zur Diazogruppe benachbarte freie Carboxylgruppe zu verhindern. Es ist nämlich auch unmöglich, nach dem Diazotiren der Anthranilsäure in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit und Zugabe der Lösung des Chlorhydrats eines beliebigen anderen Amins (o-Toluidin, p-Toluidin, Anthranilsäure) bei Zusatz von Natriumacetat eine Diazoaminoverbindung abzuscheiden. Es bilden sich auch hierbei rothe, amorphe, unlösliche Produkte. Auch beim Kuppeln in alkalischer Lösung bildet sich keine Diazoaminoverbindung. Um eine solche zu erhalten, ist es nöthig, von dem betreffenden Amin auszugehen, dieses zu diazotiren und in wässrig-essigsaurer Lösung in der üblichen Weise mit Anthranilsäure zu kuppeln. Die Verhältnisse liegen also hier gerade umgekehrt als beim Anthranilsäuremethylester.

Das eigenthümliche Verhalten der Anthranilsäure nach dem Behandeln mit salpetriger Säure legt den Gedanken an eine sterische Hinderung der Reaction nahe. Ein ähnlicher Fall ist vielleicht darin zu erblicken, dass die o-Hydrazinbenzoësäure, wie Wedekind und Stauwe[1]) beobachtet haben, im Gegensatz zur entsprechenden m-Verbindung nicht mit Benzaldehyd reagirt.

Analyse der Diazoaminobenzol-o-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOH\\(2)N_2HC_6H_5\end{matrix}.$$

I. 0,1982 Grm. Subst. gaben 0,4716 Grm. CO_2 u. 0,0921 Grm. H_2O.
II. 0,1881 Grm. Subst. gaben 28,9 Cm.³ N bei 19,5° u. 750 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{11}O_2N_3$:	64,68	4,60	17,46 %
Gefunden:			
I.	64,90	5,20	—
II.	—	—	17,49 %.

Bei der Analyse wurde die Substanz mit feinem Kupferoxyd sorgfältig gemischt wegen der beim Schmelzen eintretenden Verpuffung.

Der beim Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester so leicht mögliche Ringschluss zum n-Phenylphen-β-triazon liess sich bemerkenswerther Weise bei der zugehörigen Säure auf keinem Wege erreichen. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol tritt tiefer gehende Zersetzung ein, ebenso beim Behandeln mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chlorzink, dem Monohydrat H_2SO_4 und anderen Wasser entziehenden Mitteln.

Von den Salzen der Diazoaminobenzol-o-carbonsäure ist das Natriumsalz oben beschrieben worden. Dasselbe kann ausser auf dem dort angegebenen Wege auch leicht durch Verseifen des Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylesters mit alkoholischem Natron erhalten werden. Das Kaliumsalz ist ganz analog. Zwecks Studiums der Reactionen ihrer Salze wurde ferner das Ammonsalz hergestellt durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die ätherische Lösung der Säure. Hierbei fällt es in feinen, schwefelgelben Nädelchen aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, bei längerem Stehen mit

[1]) Ber. 31, 1752.

Wasser zersetzt es sich; in heissem Wasser ist es leichter löslich, aber ebenfalls nicht unverändert. Leicht und ohne Veränderung ist es in heissem Alkohol löslich, ziemlich löslich auch in kaltem. Die Reactionen des Salzes wurden mit seiner alkoholischen Lösung ausgeführt, zu der die wässrigen Lösungen der anderen Salze gegeben wurden.

$AgNO_3$: gelber Niederschlag;
$HgCl_2$: eigelber Niederschlag;
$CuSO_4$: blaugrüner Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$: schwach gelber Niederschlag;
$SnCl_2$: schwefelgelber Niederschlag;
$FeCl_3$: brauner Niederschlag, in viel Alkohol löslich;
$FeSO_4$: schwach gelber Niederschlag;
$ZnCl_2$: gelber Niederschlag;
$CaCl_2$: schwach gelber, gallertartiger, in viel Alkohol löslicher Niederschlag;
$BaCl_2$: gelber, in Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Analyse des Silbersalzes:

0,0989 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0301 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Ag$:	Gefunden:
Ag	30,99	30,45 %.

Ferner wurde die Einwirkung von Reductionsmitteln auf das n-Phenylphen-β-triazon untersucht.

Reduktion mittelst $SnCl_2$.

Man löst das Triazon in Alkohol, leitet bis zur Sättigung Salzsäuregas ein und fügt einen Ueberschuss einer wässrig-alkoholischen Lösung von Zinnchlorür hinzu. Die Lösung wird einige Stunden in Eis gestellt, dann der Alkohol abdestillirt. Im Rückstand lässt sich Phenylhydrazin und Anthranilsäure nachweisen. Der Process ist folgender:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\N=N\end{cases}NC_6H_5 + 4H + H_2O + 2HCl =$$
$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH_2.HCl\end{cases} + C_6H_5NH.NH_2.HCl.$$

Die Anthranilsäure wurde nachgewiesen durch ihre Löslichkeit in Säuren und in Alkalien, ihren Schmelzpunkt und die Fluorescenz ihrer Lösungen. Phenylhydrazin wurde nachgewiesen durch die Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrats in Salzsäure und durch sein Reductionsvermögen.

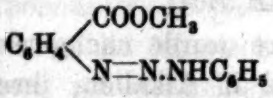
Eine Reduction des n-Phenylphen-β-triazons mittelst Natriumamalgam in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung wurde vielfach versucht, aber ohne Erfolg. Durch das gebildete Alkali tritt lediglich Spaltung des Triazonringes ein unter Bildung von diazoaminobenzol-o-carbonsaurem Natrium. Hält man zur Vermeidung dieses Processes die Lösung durch Essigsäure constant sauer, so bleibt das Triazon unverändert.

Zur weiteren Charakterisirung des Diazoaminobenzol-o-carbonsäureesters wurde versucht, denselben in den entsprechenden Aminoazokörper überzuführen durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin während einer Stunde auf 45°—50°. Die Reactionsmasse wird mit stark verdünnter Essigsäure aufgenommen, filtrirt und mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand in viel kochendem Wasser unter Zugabe von Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Chlorhydrat in stahlblauen Nadeln aus. Zur Darstellung der freien Base wird dasselbe in heissem Alkohol gelöst, concentrirtes, wässriges Ammoniak zugegeben, bis die Farbe in Hellbraun umgeschlagen ist, und durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser die Base gefällt. Man erhält einen gelben Körper, der sich beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in röthliche Nadeln verwandelt. Deuteten schon die äusseren Eigenschaften und der beobachtete Schmelzpunkt: 126° darauf hin, dass die erhaltene Base nichts anderes als Aminoazobenzol sei, so wurde diese Vermuthung durch eine Stickstoffbestimmung zur Gewissheit.

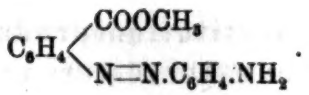
0,1811 Grm. Substanz gaben 32,4 Cm.³ N bei 9,7° und 752 Mm. B.

Berechnet für	N
$C_{12}H_{11}N_3$:	21,35 %
$C_{14}H_{13}O_2N_3$:	16,50 „
Gefunden:	21,37 „.

Schreibt man der Diazoaminoverbindung die übliche, nach der Darstellung zunächst zu erwartende Formel:



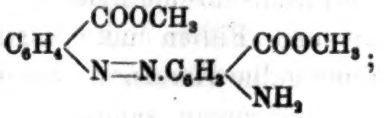
zu, so sollte bei der Umsetzung mit Anilin und Anilinchlorhydrat ein Aminoazokörper folgender Zusammensetzung und Constitution erwartet werden:

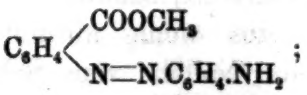


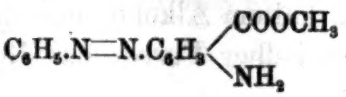
Das Resultat lässt vermuthen, dass die Diazoaminoverbindung anders constituirt ist, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt. Eine symmetrische Formel wird auch hier den thatsächlichen Verhältnissen gerecht.

Ein dem vorstehend beschriebenen analoger Fall ist bereits bekannt. Diazoaminobenzol bildet beim Erhitzen mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat zunächst p-Diazoaminotoluol[1]) und dann Aminoazotoluol.[2])

Es erschien nun interessant zu untersuchen, welcher Art der Aminoazokörper sei, der durch Behandlung des Diazoaminobenzol-o-carbonsäureesters mit Anthranilsäuremethylester und dessen Chlorhydrat erhalten werden könnte. Folgende drei Körper sind möglich:

1. 

2. 

3. 

Erhitzt man den Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester mit Anthranilsäuremethylester und dessen Chlorhydrat auf 50°—60°, so resultirt eine dunkel gefärbte, schmierige Masse, aus der sich in sehr schlechter Ausbeute durch Auskochen mit Salzsäure ein in blauen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat erhalten lässt. Die aus demselben gewonnene Base krystallisirt aus Ligroïn in gelbrothen Nädelchen vom Schmelzp. 104°. Wegen der schlechten Ausbeute musste die weitere Untersuchung dieser Substanz leider aufgegeben werden. Ihre Zusammensetzung und Constitution ist deshalb unbekannt geblieben.

---

[1]) Goldschmidt u. Bardach, Ber. 25, 1349 u. 1352.
[2]) Zincke u. Jänke, Ber. 21, 548.

Homologe und Substitutionsprodukte des Diazoaminobenzol-o-carbonsäureesters und deren Derivate.

Die interessanten, beim Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester aufgefundenen Verhältnisse luden zu einer weiteren Untersuchung dieses Gebietes ein, deren Ergebnisse nachstehend berichtet sind. Es sind Homologe und Substitutionsprodukte jenes Körpers, sowie die zugehörigen Carbonsäuren dargestellt und untersucht worden. Auch die zugehörigen Triazone sind besonderer Beachtung gewürdigt worden.

Benzoldiazoamino-o'-toluol-o-carbonsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOCH_3\\(2)N_2H(2')C_6H_4(1')CH_3\end{matrix}.$$

Dieser Körper wird in der üblichen Weise erhalten durch Diazotiren von Anthranilsäuremethylester, Kuppeln mit salzsaurem o-Toluidin und Fällen mit Natriumacetat. Hierbei entsteht zunächst eine gelbe Emulsion, welche sich nach einigen Stunden in eine orangefarbene, sandige Masse verwandelt hat. Beim Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol erhält man schöne, rein gelbe Nadeln vom Schmelzp. 69,5°. Das reine Produkt ist in kaltem Alkohol mässig löslich, sehr leicht in heissem mit rein gelber Farbe, das Rohprodukt hingegen mit rother Farbe.

Die Analyse musste im Bajonettrohr bei sorgfältiger Mischung des Körpers mit feinem Kupferoxyd ausgeführt werden, da er bei starkem Erhitzen sich unter Verpuffung zersetzt.

Analysenergebnisse:

I. 0,1777 Grm. Subst. gaben 0,4370 Grm. CO_2 u. 0,0892 Grm. H_2O.
II. 0,2000 Grm. Subst. gaben 26,7 Cm.³ N bei 15° u. 760 Mm. B.
III. 0,2009 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 17,5 Cm.³ N bei 11° und 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{15}H_{15}O_2N_3$:	66,86	5,62	15,64	10,43 %
Gefunden:				
I.	67,08	5,62	—	—
II.	—	—	15,71	—
III.	—	—	—	10,40 %.

Benzoldiazoamino-p′-toluol-o-carbonsäure-methylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOCH_3\\(2)\,N_2H(1')C_6H_4(4')CH_3\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieser p-Verbindung geschieht ganz analog derjenigen der o-Verbindung. Beim Zusatz von Natriumacetat bildet sich zunächst eine fast weisse Emulsion mit schwach blauem Schein, aus der sich bald ein sandiges, hellorangegelbes Pulver von hoher Reinheit bildet. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol bilden sich strohgelbe Nadeln, die bei 115,5° unzersetzt schmelzen. Sie sind ein wenig heller gelb als die entsprechende o-Verbindung. In heissem Alkohol ist der Körper leicht und mit rein gelber Farbe löslich, das Rohprodukt mit rothgelber Farbe. Von den drei isomeren Körpern ist das p-Produkt am schwersten löslich in kaltem Alkohol. Die Analyse musste auch hier unter inniger Mischung der Substanz mit Kupferoxyd vorgenommen werden aus dem gleichen, beim o-Derivat angegebenen Grunde.

Analysenergebnisse:

I. 0,2238 Grm. Subst. gaben 0,5514 Grm. CO_2 u. 0,0995 Grm. H_2O.
II. 0,1988 Grm. Subst. gaben 26,4 Cm.³ N bei 13,5° u. 756 Mm. B.
III. 0,2485 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,0 Cm.³ N bei 17° und 744 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{15}H_{15}O_2N_3$:	66,86	5,62	15,64	10,43 %
Gefunden:				
I.	67,21	4,98	—	—
II.	—	—	15,65	—
III.	—	—	—	10,06 %.

Benzoldiazoamino-m′-toluol-o-carbonsäure-methylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOCH_3\\(2)\,N_2H(1')C_6H_4(3')CH_3\end{matrix}.$$

Auch die Darstellung dieser Verbindung geschieht analog der der o-Verbindung. Auf Zusatz von Natriumacetat zur Reactionsflüssigkeit bildet sich zunächst eine orangefarbene Emulsion, die bald dunkelrothe Flocken absetzt. Die schmierige Masse wird erst nach längerem, ungefähr 6stündigem Stehen

ziemlich fest und sandig. Das Rohprodukt zeigt rothe Farbe und ist schon in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich. Bei verschiedenen Versuchen zeigte das Rohprodukt verschiedene Schmelzpunkte, die zwischen 68° und 80° lagen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol bilden sich hellrothe Nadeln vom Schmelzp. 86°, die Mutterlauge bleibt tiefroth. Kocht man hierbei stark auf, so tritt leicht Schmierenbildung ein. Die Analyse wurde auch hier aus dem oben erwähnten Grunde unter den angegebenen Cautelen ausgeführt.

Analysenergebnisse:

I. 0,2178 Grm. Subst. gaben 0,5326 Grm. CO_2 u. 0,1107 Grm. H_2O.
II. 0,1941 Grm. Subst. gaben 25,9 Cm.³ N bei 13° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{15}H_{15}O_2N_3$:	66,86	5,62	15,64 %
Gefunden:			
I.	66,70	5,69	—
II.	—	—	15,67 %.

Die für eine Diazoaminoverbindung auffällig dunkle Farbe des Produktes, sowie der Umstand, dass das aus ihm erhältliche und später zu beschreibende Triazon nie rein weiss zu erhalten war, legten die Vermuthung nahe, dass der Körper nicht rein sei. Nach der Analyse konnte die Verunreinigung nur in einem isomeren Körper bestehen. Nach verschiedenen Versuchen gelang es schliesslich, den Körper durch Krystallisation aus viel Ligroïn in zwei zu zerlegen. Löst man das Rohprodukt in einer genügenden Menge siedenden Ligroïns auf, so scheiden sich beim Erkalten nur rothe Nadeln ab. Aus der Mutterlauge entstehen beim Einengen oder freiwilligen Verdunsten der Lösung noch einige rothe Krystalle (oft in derben, den Visirgraupen ähnlichen Zwillingskrystallen), daneben scheiden sich aber auch dunkelgelbe Nadeln oder lange Prismen eines in Ligroïn ziemlich leicht löslichen Körpers aus. Die rothen Nadeln sind durch Umkrystallisiren aus Ligroïn leicht rein erhältlich und schmelzen dann unzersetzt bei 93°. Weit schwieriger ist die Reinigung der gelben Krystalle, da ihnen leicht etwas von dem rothen Körper anhaftet. Man liest zweckmässig die Krystalle sorgfältig aus und krystallisirt schliesslich aus Ligroïn von Neuem um, welches Verfahren man mehrmals wiederholt. Nach ca. 6maliger Krystallisation

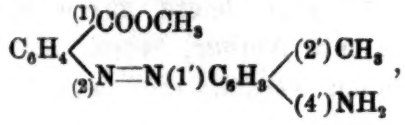
ist der Körper rein und von hellgelber Farbe. Er schmilzt unzersetzt bei 87,5°.

Die rothen Nadeln gaben folgende Analysenwerthe:

I. 0,1443 Grm. Subst. gaben 0,3540 Grm. CO_2 u. 0,0809 Grm. H_2O.
II. 0,1450 Grm. Subst. gaben 19,4 Cm.³ N bei 13,5° u. 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{15}H_{15}O_2N_3$:	66,86	5,62	15,64 %
Gefunden:			
I.	66,92	6,28	—
II.	—	—	15,76 %.

Der erhaltene Körper ist also mit der erwarteten Diazoaminoverbindung isomer. Da er beim Kochen mit Salzsäure keinen Stickstoff entwickelt, ist er kein Diazoaminokörper, sondern, wie auch seine Farbe und sonstigen Eigenschaften erwarten liessen, ein Aminoazokörper. Er giebt auch beim Kochen mit verdünntem Alkohol kein Triazon. Seine Constitution dürfte folgender Formel entsprechen:



Benzolcarbonsäuremethylester-o-azo-m-toluidin.

Die gelben Nadeln beziehentlich Prismen sind hingegen die erwartete Diazoaminoverbindung.

Analysenergebnisse:

I. 0,2040 Grm. Subst. gaben 0,5005 Grm. CO_2 u. 0,1001 Grm. H_2O.
II. 0,1956 Grm. Subst. gaben 25,9 Cm.³ N bei 10° u. 756 Mm. B.
III. 0,2814 Grm. Substanz lieferten beim Kochen mit Salzsäure 25,6 Cm.³ N bei 16° und 744 Mm. B.

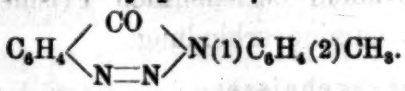
Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{15}H_{15}O_2N_3$:	66,86	5,62	15,64	10,43 %
Gefunden:				
I.	66,93	5,49	—	—
II.	—	—	15,83	—
III.	—	—	—	10,38 %.

Das aus dem so gewonnenen Körper hergestellte Triazon zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol eine fast vollkommen weisse Farbe.

Aus den drei isomeren Benzoldiazoaminotoluol-o-carbonsäureestern lassen sich die zugehörigen drei n-Tolylphen-β-

triazone erhalten durch Kochen mit verdünntem Alkohol. Absoluter Alkohol lässt auch sie beim Kochen unverändert. Die Ringschliessung vollzieht sich schwieriger als bei dem einfachen Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester, ein Zeichen, dass die eingetretenen Methylgruppen die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Diazoaminogruppe und deren Reactionsfähigkeit vermindert haben. Es ist längeres und starkes Aufkochen nothwendig. Man verfährt am besten derart, dass man den Diazoaminokörper in einer reichlichen Quantität Alkohol löst, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und so viel Wasser zusetzt, dass die Lösung gerade noch klar bleibt. Hierauf wird noch so lange am Rückflusskühler lebhaft gekocht, bis die gelbe Lösung vollständig farblos geworden ist. Es empfiehlt sich hierbei, stets nur kleine Portionen auf einmal zu verkochen, da sonst zu langes Erhitzen nöthig ist. Aus der Reactionsflüssigkeit scheidet sich das jeweilig gebildete Triazon beim Abkühlen in kleinen, fast weissen Nadeln ab, der Rest kann aus der Mutterlauge leicht durch Eindampfen, nicht durch Ausschütteln mit Aether, worin die Triazone schwer löslich sind, gewonnen werden; die Ausbeuten kommen dann den theoretischen nahe.

n-o-Tolylphen-β-triazon,



Das aus der entsprechenden Diazoaminoverbindung durch Verkochen mit verdünntem Weingeist erhältliche Triazon krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nädelchen, welche eine ganz schwach bräunliche Farbe haben. Nur sehr schwierig lassen sie sich auf diesem Wege rein weiss erhalten. Sie schmelzen unzersetzt bei 166°.

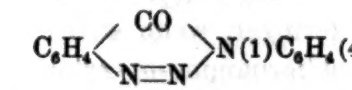
Analysenergebnisse:

I. 0,2146 Grm. Subst. gaben 0,5526 Grm. CO_2 u. 0,0904 Grm. H_2O.
II. 0,2211 Grm. Subst. gaben 33,4 Cm.³ N bei 16° und 756 Mm. B.
III. 0,1957 Grm. Subst. gaben 29,5 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{11}ON_3$:	70,83	4,67	17,75 %
Gefunden:			
I.	70,24	4,71	—
II.	—	—	17,61 %
III.	—	—	17,75 „.

Die Elementaranalyse musste im Bajonettrohr und unter inniger Mischung der Substanz mit feinem Kupferoxyd vorgenommen werden, da beim Verbrennen im Schiffchen bei höherer Erhitzung spontane Zersetzung unter Verpuffung eintrat.

n-p-Tolylphen-β-triazon,



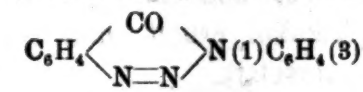
Das p-Derivat ist ausgezeichnet durch vorzügliche Reinheit. Schon das Rohprodukt bildet kleine, rein weisse Nadeln vom Schmelzp. 143°. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man weisse Nadeln oder derbe Prismen, welche ebenfalls bei 143° unzersetzt schmelzen. Die Elementaranalyse musste auch hier im Bajonettrohr unter Mischung der Substanz mit Kupferoxyd ausgeführt werden.

Analysenergebnisse:

I. 0,1911 Grm. Subst. gaben 0,4959 Grm. CO_2 u. 0,0809 Grm. H_2O.
II. 0,2245 Grm. Subst. gaben 34,4 Cm.³ N bei 15° und 750 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{11}ON_3$:	70,83	4,67	17,75 %
Gefunden:			
I.	70,79	4,74	—
II.	—	—	17,80 %.

n-m-Tolylphen-β-triazon,



Dieser Körper wurde zuerst aus einem mit Alkohol gereinigten Präparate hergestellt. In Folge dessen haftete dem Triazon hartnäckig eine schwach gelbrothe Farbe an. Stellt man es aus der mit Ligroïn gereinigten Diazoaminoverbindung her, so ist es fast rein weiss. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 150° unzersetzt schmelzen. Die Analyse wurde auch hier mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt.

Analysenergebnisse:

I. 0,2465 Grm. Subst. gaben 0,6406 Grm. CO_2 u. 0,0914 Grm. H_2O
II. 0,2019 Grm. Subst. gaben 30,7 Cm.³ N bei 13,5° und 754 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{11}ON_3$:	70,83	4,67	17,75 %
Gefunden:			
I.	70,89	4,15	—
II.	—	—	17,86 %.

Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Diazoaminogruppe, welche sich schon durch Eintritt einer Methylgruppe vermindert, wird noch geringer, wenn sich ihr eine zweite hinzugesellt. Der Benzoldiazoamino-m′-xylol-o-carbonsäureester schliesst den Ring zum Triazon nur bei starkem und nicht zu kurzem Kochen in verdünntem Weingeist am Rückflusskühler.

Benzoldiazoamino-m′-xylol-o-carbonsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOCH_3\\(2)\,N_3H\,(1')\,C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2')\,CH_3\\(4')\,CH_3\end{matrix}.$$

Dieser Körper wird in der üblichen Weise aus diazotirtem Anthranilsäuremethylester und m-Xylidin,

$$C_6H_3\begin{matrix}(1)\,NH_2\\(2)\,CH_3,\\(4)\,CH_3\end{matrix}$$

erhalten. Es bildet sich zunächst eine orangefarbene Emulsion, welche bald eine schmierige, rothe Masse absetzt, die nach sechsstündigem Stehen fest und sandig geworden ist. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man rein gelbe Nadeln vom Schmelzp. 85° (unzersetzt).

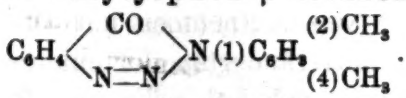
Die Elementaranalyse wurde auch hier im Bajonettrohr ausgeführt unter sorgfältiger Mischung der Substanz mit feinem Kupferoxyd.

Analysenergebnisse:

I. 0,1803 Grm. Subst. gaben 0,4492 Grm. CO_2 u. 0,0985 Grm. H_2O.
II. 0,2102 Grm. Subst. gaben 26,4 Cm.³ N bei 13° und 768 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{16}H_{17}O_2N_3$:	67,79	6,05	14,87 %
Gefunden:			
I.	67,96	6,11	—
II.	—	—	15,07 %.

n-m-Xylylphen-β-triazon,



Beim Verkochen der vorstehend beschriebenen Diazoaminoverbindung mit verdünntem Alkohol entsteht nicht ganz leicht das entsprechende Triazon. Dasselbe scheidet sich beim Abkühlen der Reactionsflüssigkeit nur zum kleineren Theile in weissen Nadeln aus, da es in verdünntem Alkohol auch in der Kälte reichlich löslich ist. Es kann aber leicht durch Einengen der Lösung gewonnen werden. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte etwas schwerer löslich ist, liefert es glänzende, rein weisse Nadeln, welche bei 132° unzersetzt schmelzen.

Analysenergebnisse:

I. 0,2178 Grm. Subst. gaben 0,5734 Grm. CO_2 u. 0,1028 Grm. H_2O.
II. 0,1957 Grm. Subst. gaben 27,4 Cm.³ N bei 10° und 754 Mm. B.

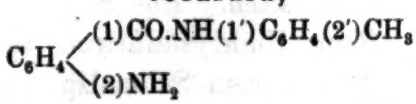
Berechnet für	C	H	N
$C_{15}H_{13}ON_3$:	71,65	5,22	16,76 %
Gefunden:			
I.	71,82	5,28	—
II.	—	—	16,70 %.

Die Analyse wurde auch hier im Bajonettrohr ausgeführt.

Die vorstehend beschriebenen Homologen des n-Phenylphen-β-triazons lassen sich noch auf einem anderen, dem von Pictet und Gonset[1]) angegebenen Wege darstellen aus den Homologen des Anthranilanilids. Auch diese Reaction ist einer eingehenden Untersuchung gewürdigt worden.

Die 3 Toluidide und das m-Xylidid der Anthranilsäure sind bisher noch nicht bekannt. Sie wurden für den angegebenen Zweck hergestellt aus Isatosäureanhydrid und den 3 Toluidinen bez. m-Xylidin, also analog dem von Kolbe für Anthranilanilid angegebenen Verfahren.[2])

o-Toluidid der Anthranilsäure, o-Aminobenz-o-toluidid,

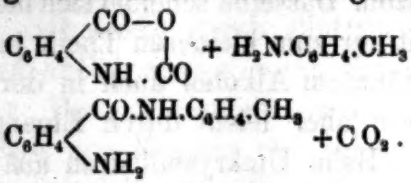


Das beim Erwärmen von Isatosäureanhydrid und o-Toluidin am Steigrohr auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der

[1]) Chem. Centralbl. 1897, I, 413. [2]) Dies. Journ. [2] 30, 476.

Gasentwicklung erhaltene Reactionsprodukt wird nach längerem Stehen fest. Nach dem Aufnehmen mit verdünnter Essigsäure zwecks Entfernung unveränderten o-Toluidins und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol erhält man weiche, weisse Nadeln vom Schmelzp. 104°.

Die Bildung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

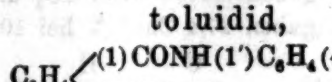


Stickstoffbestimmung:

0,1815 Grm. Substanz gaben 18,9 Cm.³ N bei 11° und 758 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,41	12,43 %.

p-Toluidid der Anthranilsäure, o-Aminobenz-p-toluidid,



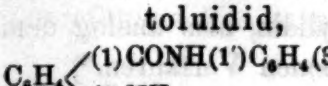
Dieser Körper ist auf dem gleichen Wege erhältlich wie die entsprechende o-Verbindung durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Isatosäureanhydrid und p-Toluidin während einer Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Aufnehmen mit verdünnter Essigsäure und zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man rein weisse, weiche Nadeln vom Schmelzpunkt 151°.

Stickstoffbestimmung:

0,1801 Grm. Substanz gaben 18,8 Cm.³ N bei 11° und 758 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,41	12,46 %.

m-Toluidid der Anthranilsäure, o-Aminobenz-m-toluidid,



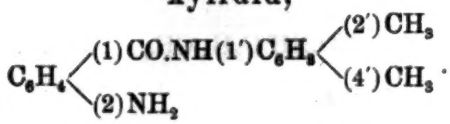
Diese m-Verbindung wird analog ihren vorstehend beschriebenen Isomeren erhalten. Die Schmelze erstarrt nach längerem Stehen. Beim Umkrystallisiren aus Benzol erhält man weiche, weisse Nadeln vom Schmelzp. 118°.

Stickstoffbestimmung:

0,1863 Grm. Substanz gaben 19,6 Cm.³ N bei 11° und 758 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,41	12,63 %.

m-Xylidid der Anthranilsäure, o-Amino-benz-m-xylidid,



Dieser Körper wurde analog seinen niederen Homologen durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Isatosäureanhydrid und m-Xylidin auf dem Wasserbade dargestellt. Die Reactionsmasse ist ursprünglich flüssig, wird aber bei längerem Erwärmen in Folge Verflüchtigung unveränderten m-Xylidins fest und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol oder verdünntem Alkohol reinigen. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei 138° unzersetzt schmelzen.

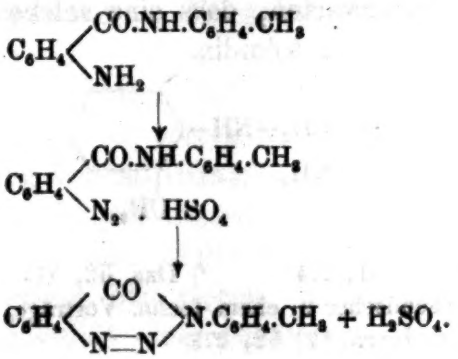
Stickstoffbestimmung:

0,2276 Grm. Substanz gaben 21,8 Cm.³ N bei 12° und 758 M. B.

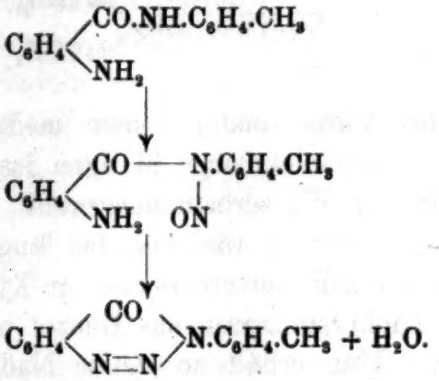
	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N	11,69	11,54 %.

Wie aus dem Anthranilanilid das n-Phenylphen-β-triazon darstellbar ist, so sind dessen Homologe leicht aus den entsprechenden Toluididen bez. dem Xylidid durch Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung zu erhalten. Die Triazone fallen sofort als rein weisse Nädelchen aus. Kühlung ist nicht erforderlich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man in jedem Falle rein weisse Nadeln, die sich als vollkommen identisch erweisen mit den aus den Diazoaminokörpern durch Kochen mit verdünntem Alkohol erhältlichen Triazonen.

Die Bildung der Triazone lässt sich auf zweifachem Wege erklären. Am nächstliegenden ist die Annahme der intermediären Bildung einer Diazoverbindung. Der Process würde sich dann bei den Toluididen folgendermassen vollziehen:

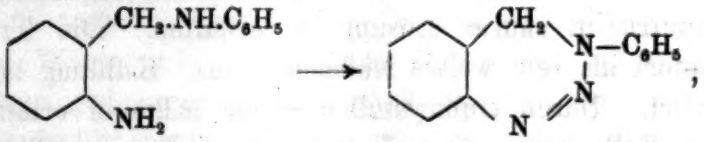


Weniger wahrscheinlich ist die primäre Bildung einer Nitrosoverbindung nach dem Schema



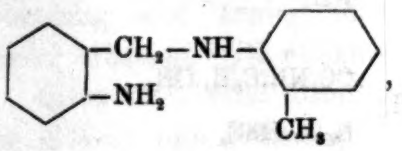
Bemerkenswerth ist hierbei, dass auch das o-Aminobenz-o-toluidid bei der Einwirkung von salpetriger Säure sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte leicht in das entsprechende n-o-Toluylphen-β-triazon übergeht.

Busch und Francis[1]) geben nämlich an, dass, während sich o-Aminobenzylanilin mit salpetriger Säure leicht zu n-Phenylphen-β-triazin umsetzt:



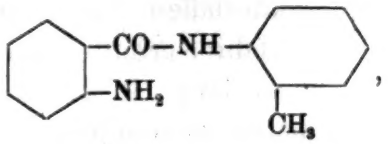
diese Reaction beim o-Aminobenzyl-o-toluidin ausbleibt, ebenso wenn sich andere Substituenten[2]) im Phenylkern in o-Stellung zur Imidgruppe befinden. M. Scholtz[3]) führt das Ausbleiben dieser Reactionen in den angegebenen Fällen, sowie das auch in anderer Richtung abweichende Verhalten analoger o-substituirter Produkte[4]) auf sterische Hinderung zurück.

Man sollte nun erwarten, dass eine solche sich auch bei dem dem o-Aminobenzyl-o-toluidin,



[1]) Dies. Journ. [2] 51, 274. [2]) Das. 52, 373.
[3]) Sammlung chemischer u. chem.-techn. Vorträge, IV. Bd., S. 367.
[4]) Busch, dies. Journ. [2] 52, 273.

so nahe stehenden o-Aminobenzoyl-o-toluidin,



bemerkbar machen würde. Dass der Ersatz der beiden Methylenwasserstoffatome durch das äquivalente Sauerstoffatom einen derartig ausgeprägten Gegensatz in dem Verhalten der beiden sonst so ähnlichen Körper hervorruft, ist sicherlich sehr merkwürdig. Man kann sich aber vorstellen, dass der hindernd wirkende o-Substituent wohl noch bei der Bildung des schwer entstehenden β-Triazinringes seinen hemmenden Einfluss ausübt, nicht mehr hingegen bei der des zu Folge des negativeren Charakters der Carbonylgruppe so viel leichter zu Stande kommenden β-Triazonringes.

Um zu ergründen, wie andere Substitutionsprodukte in dem mit dem diazotirten Anthranilsäuremethylester gekuppelten Amin auf den Ringschluss zum Triazon einwirken, wurden noch weitere Versuche angestellt. Als negativirende Substitutionsgruppen wurden die Nitro- und die Carboxylgruppe gewählt, als positivirende die Aminogruppe. Es wurde demgemäss versucht, den diazotirten Anthranilsäuremethylester mit den 3 Nitranilinen und der Anthranilsäure einerseits, mit den Phenylendiaminen andrerseits zu kuppeln.

Diazobenzol-o-carbonsäureester und Nitraniline.

o-Nitranilin mit diazotirtem Anthranilsäuremethylester zu kuppeln, ist auf verschiedenste Weise versucht worden, niemals liess sich aber die Bildung einer Diazoaminoverbindung nachweisen; das angewandte o-Nitranilin wurde stets unverändert zurückerhalten.

Diazotirt man Anthranilsäuremethylester in der üblichen Weise in saurer Lösung mittels Natriumnitrit, giebt dann eine salzsaure Lösung von m-Nitranilin hinzu uud versetzt schliesslich mit überschüssigem Natriumacetat, so fällt sofort viel m-Nitranilin wieder aus. Filtrirt man rasch ab und lässt das Filtrat dann längere Zeit stehen, so scheidet sich allmählich eine geringe Quantität einer Diazoaminoverbindung aus. Die

Ausbeute daran ist aber so gering, dass zur besseren Ausnutzung der Ausgangsmaterialien ein andrer Weg gesucht wurde. Es musste ein Verfahren ermittelt werden, nach welchem das m-Nitranilin genügend lange in Lösung gehalten wurde, um mit der Diazoverbindung zu kuppeln. Dies wird erreicht durch Arbeiten in absolut alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur. Ein Molekül Anthranilsäuremethylester wird in absolutem Alkohol gelöst, die einem Molekül HCl entsprechende Menge alkoholischer Salzsäure und so viel Alkohol zugegeben, dass beim Abkühlen mittels Kältemischung kein oder doch nur sehr wenig salzsaurer Anthranilsäuremethylester ausfällt. Zeigt ein eingetauchtes Thermometer weniger als — 12° an, so säuert man mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure an und giebt die einem Molekül Aethylnitrit entsprechende Menge der käuflichen 15 procent. Lösung des Aether nitrosus zu. Nach kurzem Stehenlassen versetzt man mit der gleichfalls abgekühlten Lösung des m-Nitranilins in absolutem Alkohol und lässt noch 1 bis 2 Stunden lang in der Kältemischung stehen. Nach dieser Zeit hat sich die Diazoaminoverbindung in kleinen Krystallen abgeschieden. Dieselben zeigen unter dem Mikroskop einen eigenthümlichen, an die Krystallform des Chlorammoniums erinnernden Aufbau. Zwei Nadeln sind unter wenig schiefem Winkel gekreuzt, zu diesen beiden Nadeln stehen beiderseits viele kleine Nädelchen nahezu lothrecht.

Der so erhaltene

m′-Nitrodiazoaminobenzol-o-carbonsäure-methylester,

$$C_6H_4\begin{cases}(2)\,COOCH_3\\(1)\,N_3H.(1')\,C_6H_4\,(3')\,NO_2\end{cases},$$

ist sofort rein, er kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Um hierbei tiefer gehende Zersetzung zu vermeiden, ist Vorsicht nöthig. Man erhält die vorstehend beschriebenen Krystalle, welche bei 167° unzersetzt schmelzen. Der im Alkohol gelöste Rest der Diazoaminoverbindung kann durch Zugabe von Eis in hellgelben Flocken abgeschieden werden, die ziemlich rein sind, jedoch das Umkrystallisiren nur schlecht vertragen; sie können aber leicht direct auf das zugehörige Triazon verarbeitet werden.

Analysenergebnisse:

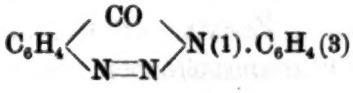
I. 0,1545 Grm. Subst. gaben 0,3175 Grm. CO_2 u. 0,0622 Grm. H_2O.
II. 0,1461 Grm. Subst. gaben 23,0 Cm.³ N bei 12° und 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{12}O_4N_4$:	55,96	4,03	18,70 %
Gefunden:			
I.	56,05	4,51	—
II.	—	—	18,72 %.

Die Analyse wurde im Bajonettrohr nach sorgtältigem Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd ausgeführt.

Das

n-m-Nitrophenyl-phen-β-triazon,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Diazoaminoverbindung leicht durch Kochen in verdünnt alkoholischer Lösung. Hierbei tritt schon in der Hitze Ausscheidung des Triazons ein, da mit Eintritt einer Nitrogruppe die Löslichkeit von Körpern dieser Klasse in verdünntem Alkohol abnimmt. Methylgruppen wirken im entgegengesetzten Sinne, wie oben beim n-m-Xylyl-phen-β-triazon angegeben worden ist. Das n-m-Nitrophenyl-phen-β-triazon bildet weisse Nadeln, welche bei 238° unzersetzt schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, schwerer in kaltem, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, nur wenig in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther und kann aus viel siedendem Alkohol oder besser aus Benzol umkrystallisirt werden.

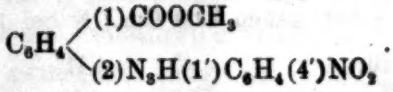
Die Analyse musste auch hier im Bajonettrohr unter Mischung der Substanz mit feinem Kupferoxyd ausgeführt werden.

Analysenergebnisse:

I. 0,1473 Grm. Subst. gaben 0,3149 Grm. CO_2 u. 0,0414 Grm. H_2O.
II. 0,1595 Grm. Subst. gaben 27,8 Cm.³ N bei 10° und 754 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_9O_3N_4$:	58,16	3,01	20,94 %
Gefunden:			
I.	58,31	3,15	—
II.	—	—	20,80 %.

p'-Nitrodiazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester,



Die Gewinnung dieses Körpers ist noch schwieriger als die der entsprechenden m-Verbindung. Verfährt man wie bei der Darstellung jenes Körpers in alkoholischer Lösung, so scheidet sich selbst nach längerem Stehen bei -15° nichts ab; fällt man nun mit Eis, so wird lediglich p-Nitranilin erhalten. Das Diazoaminoprodukt entsteht nur dann, wenn man nur so viel Eis zusetzt, dass eben eine Ausscheidung beginnt. Lässt man dann mehrere Stunden lang stehen, so fallen feine gelbe Nadeln aus. Im Filtrat hiervon kann man die Fällung in gleicher Weise durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser wiederholen. Man erhält so den Diazoaminokörper allerdings nicht ganz rein und nur in schlechter Ausbeute. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt er sich reinigen und bildet dann goldgelbe Nadeln, welche bei 184° unzersetzt schmelzen.

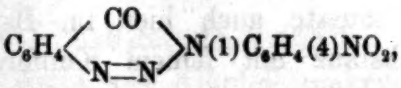
Analysenergebnisse:

I. 0,2064 Grm. Subst. gaben 0,4219 Grm. CO_2 u. 0,0793 Grm. H_2O.
II. 0,1932 Grm. Subst. gaben 30,8 Cm.³ N bei 11° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{12}O_4N_4$:	55,96	4,03	18,70 %
Gefunden:			
I.	55,76	4,30	—
II.	—	—	18,88 %.

Das

n-p-Nitrophenyl-phen-β-triazon,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Diazoaminoverbindung beim Kochen mit verdünntem Alkohol. Es fällt wie die entsprechende m-Verbindung zu Folge seiner Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol schon in der Hitze aus. Es bildet feine Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol gereinigt werden können und bei 252°—254° unzersetzt schmelzen. Sie besitzen eine schwach bräunliche, in reinem Znstande vermuthlich rein weisse Farbe.

Die Analyse wurde auch hier unter den mehrfach erwähnten Cautelen ausgeführt.

Analysenergebnisse:

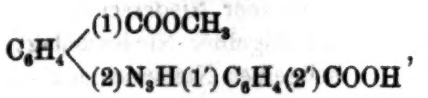
I. 0,1742 Grm. Subst. gaben 0,3709 Grm. CO_2 u. 0,0498 Grm. H_2O.
II. 0,2259 Grm. Subst. gaben 40,0 Cm.³ N bei 11° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_8O_3N_4$:	58,16	3,01	20,94 %
Gefunden:			
I.	58,08	3,20	—
II.	—	—	20,97 %.

Als negativirende Gruppe kann auch die Carboxylgruppe gelten. Um ihren Einfluss auf die Ringschliessung zum Triazon zu erforschen, wurde der Anthranilsäuremethylester diazotirt und mit Anthranilsäure gekuppelt. Es fallen hierbei gelbe Flocken aus, die sich nur dadurch reinigen lassen, dass man sie in mässig erwärmtem Weingeist auflöst und durch vorsichtiges Versetzen mit Wasser wieder zur Abscheidung bringt.

Der

Diazoaminobenzol-o,o'-dicarbonsäuremonomethylester,



bildet mikroskopisch kleine Nädelchen, welche bei 127° unter spontaner Zersetzung schmelzen.

Analysenergebnisse:

I. 0,1989 Grm. Subst. gaben 0,4394 Grm. CO_2 u. 0,0807 Grm. H_2O.
II. 0,1840 Grm. Subst. gaben 21,9 Cm.³ N bei 13° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{15}H_{13}O_4N_3$:	60,16	4,38	14,07 %
Gefunden:			
I.	60,26	4,54	—
II.	—	—	13,98 %.

Die Analyse wurde im Bajonettrohr unter inniger Mischung der Substanz mit Kupferoxyd ausgeführt.

Ein Ringschluss zum zugehörigen Triazon liess sich nicht erzielen, da sich beim Kochen mit verdünntem Alkohol die Diazoaminoverbindung allmählich zersetzt. Die leichte Zer-

setzlichkeit ist nach meinen Untersuchungen allen den Diazoaminokörpern in höherem oder geringerem Masse eigen, welche eine freie Carboxylgruppe benachbart zur Diazoaminogruppe besitzen. Die Zersetzlichkeit wird erhöht durch Eintritt von Alkylgruppen, vermindert durch den von negativirenden Resten, z. B. NO_2. Letzteres ist eine schon länger bekannte Thatsache [1]), sie wird durch die unten mitgetheilten Versuchsresultate eine erneute Stütze erhalten. Ob die Carboxylgruppe auch in anderer Stellung zur Diazoaminogruppe einen ähnlichen Einfluss ausübt, habe ich nicht untersucht.

Die Salze des Diazoamino-benzol-o,o′-dicarbonsäure-monomethylesters.

Das Ammonsalz dieser Säure wird erhalten durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die ätherische Lösung der Säure. Es fällt hierbei als gelber krystallinischer Niederschlag. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Zersetzlichkeit in Berührung mit wässrigen Flüssigkeiten wurde es zum Studium seiner Reactionen in Alkohol gelöst und mit wässrigen Salzlösungen versetzt. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

$AgNO_3$:	gelber Niederschlag;
$HgCl_2$:	gelber Niederschlag;
$CuSO_4$:	hellgrüner Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	dunkelgelber Niederschlag;
$SnCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$FeCl_3$:	gelbbrauner Niederschlag;
$FeSO_4$:	gelber Niederschlag, sich bald oxydirend;
$ZnCl_2$:	gelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	in conc. Lösung gelber Niederschlag;
$C_6H_5NH_2.HCl$:	hellgelber Niederschlag.

Die zugehörigen Diazoaminobenzol-o,o′-dicarbonsäure lässt sich nicht direkt herstellen, wie aus dem oben Ausgeführten ersichtlich ist.

Während Alkyle durch ihren Eintritt in den Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester den Ringschluss zum Triazon erschweren, wirkt die Nitrogruppe als acidificirender Rest im entgegengesetzten Sinne. Eine Carboxylgruppe aber bedingt Unbeständigkeit bei Erwärmung, verhindert also daher den Ringschluss zum Triazon.

[1]) Oddo, Ampola, Gazz. Chim. 26, [2], 545.

Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester und Phenylendiamine.

Von den Phenylendiaminen kuppeln das o- und p-Produkt nicht mit diazotirtem Anthranilsäuremethylester, wie nach den bisher bekannten Thatsachen anzunehmen war.

Verfährt man aber in gleicher Weise bei Anwendung von m-Phenylendiamin, so scheiden sich auf Zusatz von Natriumacetat rothe Flocken ab, und die Flüssigkeit liefert alsbald einen dicken, rothen Brei, den man am besten colirt und abpresst. Beim Umkrystallisiren aus 96 procent. Alkohol liefert er violettrothe Nadeln. Dieselben sind in Alkohol und Wasser ziemlich löslich und durch Chlorgehalt ausgezeichnet. Bei der Analyse haben sie sich als das basische Chlorhydrat des Chrysoïdin-o-carbonsäuremethylesters herausgestellt.

Dasselbe krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, welches es auch beim Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol beibehält. Die beim Erhitzen des aus wässrigem Alkohol umkrystallisirten Produktes entweichenden Dämpfe bestehen nachweislich nicht aus Alkohol, sondern lediglich aus Wasser. Das Krystallwasser wird beim Stehen der fein gepulverten Substanz über Schwefelsäure im Exsiccator nur ganz allmählich abgegeben. Die getrocknete Substanz zieht begierig Wasser an. Beim Erhitzen auf 100° tritt nicht vollständiger Verlust des Krystallwassers ein, bei höherer Temperatur (125°—130°) aber schon Zersetzung, die Substanz sintert zusammen; auch die Analysen stimmen nicht mehr auf die Theorie.

Analysenergebnisse:

I. 0,5225 Grm. lufttrockne Substanz verloren nach dreiwöchigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure 0,0322 Grm. an Gewicht.

II. 0,1580 Grm. lufttrockne Substanz gaben 23,0 Cm.³ N bei 14° und 756 Mm. B.

III. 0,2699 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,1167 Grm. AgCl.

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffs geschah in der Weise, dass die Substanz in heissem Wasser gelöst, nach Zugabe von Ammoniak erkalten gelassen und die abgeschiedene Base durch Ausäthern entfernt wurde. Der Aether wurde noch mit Wasser durchgeschüttelt, und die wässrigen Flüssigkeiten wurden vereinigt. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erfolgte das Fällen mit Silbernitrat.

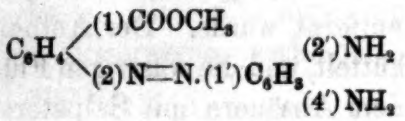
Berechnet für	H_2O	N	HCl
$C_{14}H_{14}O_2N_4.HCl + H_2O$:	5,55	17,29	11,23 %
Gefunden:			
I.	6,16	—	—
II.	—	17,11	—
III.	—	—	11,00 %.

Die eigenthümliche Thatsache, dass trotz eines grossen Ueberschusses von Natriumacetat immer nur das basische Chlorhydrat und nicht die freie Aminoazoverbindung ausfällt, kann nur dadurch erklärt werden, dass zu Folge der immerhin geringen Löslichkeit dieses Chlorhydrats in Wasser und besonders in einer Lösung von Natriumacetat dasselbe sofort nach seiner Bildung ausfällt, ehe es Zeit findet, durch überschüssiges Natriumacetat zerlegt zu werden, das feste Salz aber nicht mehr mit Natriumacetat reagirt.

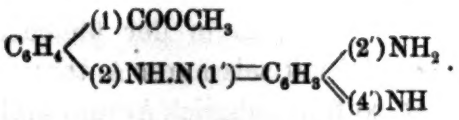
Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass bei Darstellung von Chrysoïdin auf demselben Wege auch nicht die Base, sondern das basische Chlorhydrat erhalten wird.

Dass sich bei der Kuppelung mit m-Phenylendiamin eine Aminoazo- und keine Diazoaminoverbindung bildet, steht mit den bisher bekannten Thatsachen im Einklang.

Zur Darstellung der freien Aminoazobase verfährt man am besten derart, dass man das Chlorhydrat — auch die Mutterlaugen, welche noch beträchtliche Quantitäten gelöst enthalten, lassen sich auf diesem Wege verarbeiten — in heissem Alkohol löst und mit conc. Ammoniak versetzt, bis die Farbe der Lösung gelbbraun geworden ist. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Base in glänzenden, braunrothen Blättchen ab, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol leicht reinigen lassen und bei 138° unzersetzt schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, schwerer in Ligroïn und Petroläther, unlöslich in Wasser. Seine Konstitution ist die folgende:



bezw.



m-Diaminoazobenzol-o'-carbonsäuremethylester.

Als Aminoazokörper entwickelte er beim Kochen mit Salzsäure keinen Stickstoff.

Analysenergebnisse:

I. 0,2381 Grm. Subst. gaben 0,5454 Grm. CO_2 u. 0,1214 Grm. H_2O.
II. 0,1897 Grm. Subst. gaben 34,5 Cm.³ N bei 16,2° u. 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{14}O_2N_4$:	62,16	5,22	20,78 %
Gefunden:			
I.	62,45	5,97	—
II.	—	—	20,78 %.

Homologe und Substitutionsprodukte der Diazoaminobenzol-o-carbonsäure.

Die zu den oben beschriebenen Homologen und Derivaten des Diazoaminobenzol-o-carbonsäureesters gehörigen Säuren sind dargestellt worden aus den betreffenden Aminen durch Diazotiren und Kuppeln mit Anthranilsäure. Der umgekehrte Weg kann nach dem oben Mitgetheilten nicht beschritten werden. Die Säuren sind auch erhältlich durch Verseifen ihrer Ester, sowie durch Aufspaltung der zugehörigen Triazone mittels Kochen mit alkoholischem Alkali.

Die Diazoaminoverbindungen mit einer freien Carboxylgruppe in o-Stellung zur Diazoaminogruppe schmelzen sämmtlich unter Zersetzung, auch beim Erhitzen in Lösungen zersetzen sie sich bald, besonders wenn sie nicht ganz rein oder feucht sind. Ueber den Einfluss von Substituenten ist oben berichtet worden. Wegen der Zersetzlichkeit beim Erwärmen mussten die Analysen dieser sämmtlichen Carbonsäuren unter sorgfältiger Mischung der Substanz mit feinem Kupferoxyd ausgeführt werden.

Ein Ringschluss zu Triazonen liess sich bei den freien Carbonsäuren niemals erzielen wegen ihrer Unbeständigkeit gegen siedenden, verdünnten Alkohol. Selbst die widerstandsfähigeren unter ihnen widerstehen diesen Einflüssen nicht.

Diazotirt man o-Toluidin in der üblichen Weise in salzsaurer Lösung, versetzt mit salzsaurer Anthranilsäure und darauf mit Natriumacetat, so fällt lediglich Anthranilsäure aus, während Diazotoluol in Lösung bleibt, eine Diazoaminoverbindung entsteht nicht. Auch beim Versuche der Kuppelung festen Diazo-o-toluolnitrates mit Anthranilsäure in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Wasser, absolutem Alkohol, Methylalkohol, Pyridin, Eisessig, konnte keine Diazoaminoverbindung erhalten werden. Diese merkwürdige Thatsache wird später nochmals Erwähnung finden.

Benzoldiazoamino-m-toluol-o′-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CH_3\\(3)N_3H(1')C_6H_4(2')COOH\end{matrix}.$$

Dieser Körper wird in der üblichen Weise erhalten durch Diazotiren von m-Toluidin und Kuppeln mit Anthranilsäure. Es scheiden sich braungelbe Flocken aus, welche wegen ihrer eminenten Zersetzlichkeit nur aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden können. Man erhält dann ganz schwach gelbe Blättchen, welche bei 114° unter Verpuffung schmelzen. Sie sind leicht löslich in heissem Benzol, schwerer in kaltem, zersetzen sich aber vollständig unter Abscheidung von Kohlenstoff, wenn man mehr als eine minimale Quantität daraus umzukrystallisiren sucht. Sie sind ziemlich löslich in heissem Ligroïn, unlöslich in kaltem, unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in heissem Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Pyridin, Chloroform, unlöslich in Wasser. In Berührung mit wässrigen Flüssigkeiten zersetzen sie sich bald, allmählich beim Stehen am Licht.

Analysenergebnisse:

I. 0,2048 Grm. Subst. gaben 0,4928 Grm. CO_2 u. 0,0976 Grm. H_2O.
II. 0,2056 Grm. Subst. gaben 28,5 Cm.³ N bei 12° und 754 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{13}O_2N_3$:	65,83	5,13	16,50 %
Gefunden:			
I.	65,64	5,33	—
II.	—	—	16,50 %.

Die Salze der Benzoldiazoamino-m-toluol-o'-carbonsäure.

Das Ammonsalz ist leicht erhältlich durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure als gelber Niederschlag. Da es in Wasser schwer löslich ist und sich in Berührung damit leicht zersetzt, wurde es in Alkohol gelöst. Diese Lösung zeigt beim Versetzen mit wässrigen Salzlösungen folgende Reactionen:

$AgNO_3$:	dunkelgelber, käsiger Niederschlag;
$HgCl_2$:	gelber Niederschlag;
$CuSO_4$:	hellgrüner Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	hellgelber Niederschlag;
$FeCl_3$:	schmutzig gelber Niederschlag;
$FeSO_4$:	gelber Niederschlag, sich bald oxydirend;
$ZnCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$BaCl_2$:	hellgelber, voluminöser Niederschlag;
$MgSO_4$:	in conc. Lösung gelber Niederschlag;
$C_6H_5.NH_2.HCl$:	hellgelber Niederschlag.

Benzol-diazoamino-p-toluol-o'-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CH_3\\(4)N_2H(1')C_6H_4(2')COOH\end{matrix}.$$

Dieser Körper wird ganz analog der entsprechenden m-Verbindung erhalten. Er zeigt die Eigenthümlichkeit, dass seine Abscheidung aus der Lösung erst nach langer Zeit vollendet ist. Die Säure bildet gelbbraune Flocken, welche nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff hellgelbe Blättchen bilden, die bei 118° unter Zersetzung schmelzen. Das Verhalten ist dem der m-Verbindung ganz analog.

Analysenergebnisse:

I. 0,2429 Grm. Subst. gaben 0,5852 Grm. CO_2 u. 0,1302 Grm. H_2O.
II. 0,2063 Grm. Subst. gaben 29,1 Cm.³ N bei 15° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{13}O_2N_3$:	65,83	5,13	16,50 %
Gefunden:			
I.	65,72	5,55	—
II.	—	—	16,43 %.

Die Salze der Benzoldiazoamino-p-toluol-o'-carbonsäure.

Das Ammonsalz wird analog dem der m-Verbindung hergestellt und bildet hellgelbe, glänzende Blättchen. Seine alkoholische Lösung zeigt, mit wässrigen Salzlösungen versetzt, folgende Reactionen:

$AgNO_3$:	gelber Niederschlag;
$HgCl$:	gelber Niederschlag;
$CuSO_4$:	grüner Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	hellgelber Niederschlag;
$FeCl_3$:	brauner Niederschlag;
$FeSO_4$:	gelbgrüner Niederschlag;
$ZnCl_2$:	gelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$BaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$MgSO_4$:	gelber Niederschlag;
$C_6H_5NH_2.HCl$:	gelber Niederschlag.

Diazotirtes m-Xylidin kuppelt in wässrig-essigsaurer Lösung nicht mit Anthranilsäure. Die Erscheinungen sind den beim o-Toluidin beobachteten vollkommen analog, und es ist nicht zu bezweifeln, dass ein ursächlicher, in der Konstitution der beiden Körper begründeter Zusammenhang besteht. Die Unmöglichkeit, eine Kuppelung einzugehen, dürfte demnach ihren Grund haben in der Nachbarstellung einer Methylgruppe zur Diazogruppe. Die betreffenden Homologen der Diazoaminobenzol-o-carbonsäure können nur durch Verseifung ihrer Ester oder durch Aufspaltung der zugehörigen Triazone erhalten werden. Sie sollen deshalb auch erst später beschrieben werden. — Die Hinderung der directen Bildung dürfte auf sterische Verhältnisse zurückzuführen sein.[1])

Nitrodiazoaminobenzol-o-carbonsäuren sind leicht erhältlich durch Diazotiren der Nitraniline in saurer Lösung mittels Natriumnitrits, Zugabe von salzsaurer Anthranilsäure in wässriger Lösung und Fällen mit Natriumacetat. Sie zeichnen sich vor der einfachen Diazoaminobenzol-o-carbonsäure und deren Homologen durch erhöhte Beständigkeit aus, schmelzen aber auch

[1]) Weitere Versuche, die in dieser Richtung Aufschluss geben sollen, sind im Gange. D. Verf.

unter spontaner Zersetzung. Ein Ringschluss zu den gehörigen Triazonen lässt sich auch bei ihnen nicht erzielen wegen ihrer Unbeständigkeit gegen siedenden, verdünnten Alkohol; gegen absoluten Alkohol sind sie auch in der Hitze ziemlich beständig.

o-Nitrodiazoaminobenzol-o'-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)NO_2\\(2)N_2H(1')C_6H_4(2')COOH\end{matrix}.$$

Dieser Körper entsteht auf dem beschriebenen Wege in Form gelber Flocken, welche sich durch ziemliche Beständigkeit auszeichnen, so dass sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden können; man erhält dann dicht aggregirte, mikroskopisch kleine Nädelchen von goldgelber Farbe, welche bei 140° unter spontaner Zersetzung schmelzen. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine grössere Quantität des Körpers mit Wasser fällen. Die alkoholische Lösung ist dunkelroth, in Natronlauge löst sich die Substanz mit tiefrother Farbe.

Analysenergebnisse:

I. 0,1958 Grm. Subst. gaben 0,3895 Grm. CO_2 u. 0,0643 Grm. H_2O.
II. 0,1631 Grm. Subst. gaben 27,5 Cm.³ N bei 15° und 750 Mm. B.
III. 0,1826 Grm. Subst. gaben 30,8 Cm.³ N bei 14° und 750 Mm. B.

Die Analyse wurde im Bajonettrohr unter sorgfältigster Mischung der Substanz mit feinstem Kupferoxyd vorgenommen.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{10}O_4N_4$:	54,50	3,52	19,62 %
Gefunden:			
I.	54,27	3,68	—
II.	—	—	19,58 %
III.	—	—	19,67 „.

m-Nitrodiazoaminobenzol-o'-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)NO_2\\(3)N_2H(1')C_6H_4(2')COOH\end{matrix}.$$

Dieser Körper wird analog der entsprechenden o-Nitroverbindung erhalten. Zur Reinigung löst man ihn in warmem Alkohol auf und fällt mit Wasser, da die Löslichkeit selbst in kaltem Weingeist recht beträchtlich ist. Er fällt so in hellgelben, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehenden

Flocken, welche bei 166,5° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol löst sich der Körper mit dunkelgelber, in Natronlauge mit tiefrother Farbe.

Analysenergebnisse:

I. 0,1746 Grm. Subst. gaben 0,3489 Grm. CO_2 u. 0,0610 Grm. H_2O.
II. 0,1861 Grm. Subst. gaben 30,9 Cm.³ N bei 14,5° u. 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{10}O_4N_4$:	54,50	3,52	19,62 %
Gefunden:			
I.	54,51	3,90	—
II.	—	—	19,50 %.

p-Nitrodiazoaminobenzol-o'-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)NO_2\\(4)N_2H(1')C_6H_4(2')COOH\end{matrix}.$$

Dieser Körper wird analog seinen beiden Isomeren erhalten. Das Rohprodukt bildet rothgelbe Flocken. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man rein gelbe Flocken, welche aus feinen Nädelchen bestehen, die bei 171° unter Zersetzung schmelzen. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine reichliche Menge Substanz mit Wasser fällen. Die Säure ist in Alkohol ziemlich löslich mit tiefrother, in Natronlauge mit violettrother Farbe.

Analysenergebnisse:

I. 0,1769 Grm. Subst. gaben 0,3523 Grm. CO_2 u. 0,0604 Grm. H_2O.
II. 0,1629 Grm. Subst. gaben 27,2 Cm.³ N bei 14,5° u. 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{10}O_4N_4$:	54,50	3,52	19,62 %
Gefunden:			
I.	54,32	3,82	—
II.	—	—	19,59 %.

Um die Reactionen der Salze der vorstehend beschriebenen Nitrodiazoaminobenzol-o-carbonsäuren zu studiren, stellt man ihre Ammonsalze durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherischen Lösungen der Säuren dar. Hierbei fallen die Ammonsalze als gelbe krystallinische Niederschläge. Ihre alkoholischen Lösungen zeigen mit wässrigen Salzlösungen folgende Erscheinungen:

a) o-nitrodiazoaminobenzol-o′-carbonsaures Ammon.

$AgNO_3$:	rother Niederschlag;
$HgCl_2$:	dunkelgelber Niederschlag;
$CuSO_4$:	grünlichgelber Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	rothgelber Niederschlag;
$SnCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$FeCl_3$:	gelbbrauner Niederschlag;
$FeSO_4$:	hellgelber Niederschlag;
$ZnCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$BaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$MgSO_4$:	—
$C_6H_5NH_2.HCl$:	hellgelber Niederschlag.

b) m-nitrodiazoaminobenzol-o′-carbonsaures Ammon.

$AgNO_3$:	dunkelgelber Niederschlag;
$HgCl_2$:	gelber Niederschlag;
$CuSO_4$:	hellgrüner Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	gelber Niederschlag;
$SnCl_2$:	gelber Niederschlag;
$FeCl_3$:	gelber Niederschlag;
$FeSO_4$:	gelber Niederschlag;
$ZnCl_2$:	gelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	gelblicher Niederschlag;
$BaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$MgSO_4$:	—
$C_6H_5NH_2.HCl$:	gelber Niederschlag.

c) p-nitrodiazoaminobenzol-o′-carbonsaures Ammon.

$AgNO_3$:	rothgelber Niederschlag;
$HgCl_2$:	dunkelgelber Niederschlag;
$CuSO_4$:	grüner Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	gelber Niederschlag;
$SnCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$FeCl_3$:	dunkelgelber Niederschlag;
$FeSO_4$:	hellgelber Niederschlag;
$ZnCl_2$:	dunkelgelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	in conc. Lösung gelber Niederschlag;
$BaCl_2$:	gelber Niederschlag;
$MgSO_4$:	—
$C_6H_5NH_2.HCl$:	gelber Niederschlag.

Die freie Diazoaminobenzol-o-carbonsäure, sowie ihre Homologen und Substitutionsprodukte können auch erhalten werden durch Aufspaltung der zugehörigen Triazone mittels Alkalien.

Das n-Phenyl-phen-β-triazon lässt sich, wie bereits erwähnt, schon durch Kochen mit wässriger Natronlauge aufspalten. Bei den Homologen und Substitutionsprodukten hingegen ist die Verwendung alkoholischen Alkalis nothwendig. Die erhaltenen Alkalisalze bilden gelbe Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Zur Ueberführung in die freien Säuren löst man die Salze am besten in Alkohol, giebt unter Kühlung Eisessig zu und fällt schliesslich die freien Säuren durch Verdünnen mit Eiswasser aus.

Die so erhaltenen Körper erwiesen sich in jedem Falle identisch mit den durch Kuppelung von Diazoverbindungen mit Anthranilsäure erhaltenen Produkten, eine Thatsache mehr, die für eine symmetrische Formel der Diazoaminokörper spricht.

Merkwürdig ist, dass sich auf dem angegebenen Wege auch das n-o-Tolyl-phen-β-triazon und das n-m-Xylyl-phen-β-triazon aufspalten lassen, während die Benzoldiazoamino-o-toluol-o′-carbonsäure und die Benzol-diazoamino-m-xylol-o′-carbonsäure auf direktem Wege nicht darstellbar sind.

Das benzol-diazoamino-o-toluol-o′-carbonsaure Natrium bildet gelbe Nadeln, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Die alkoholische Lösung desselben zeigte mit wässrigen Salzlösungen folgende Reactionen:

$AgNO_3$:	gelber Niederschlag;
$HgCl_2$:	gelber Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	gelblicher Niederschlag;
$CuSO_4$:	blaugrüner Niederschlag;
$FeCl_3$:	brauner Niederschlag;
$FeSO_4$:	heller, sich bald oxydirender Niederschlag;
$BaCl_2$:	schwach gelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$MgSO_4$:	hellgelber Niederschlag;
$C_6H_5NH_2.HCl$:	hellgelber Niederschlag.

Aus dem Natriumsalz erhält man beim Zerlegen mit überschüssiger Essigsäure nicht die freie Säure, sondern es tritt stets Zerfall in die Komponenten ein. Löst man das Natronsalz in Alkohol und verdünnt nach dem Zusatz von Eisessig mit Wasser, so fällt für einen Augenblick ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der sich aber momentan wieder auflöst. Die Lösung ist wasserhell, zeigt aber blaue Fluorescenz, ein Zeichen, dass freie Anthranilsäure in ihr enthalten ist. Mit alkalischer

β-Naphtollösung wird sofort ein rother Farbstoff niedergeschlagen, ein Beweis, dass sich in der Lösung eine kuppelungsfähige Diazoverbindung befindet. Es ist also die Diazoaminoverbindung gespalten worden, und zwar ist dies, wie der Versuch gelehrt hat, durch überschüssige Essigsäure geschehen. Vermeidet man einen Ueberschuss von Essigsäure, so erhält man die

Benzoldiazoamino-o-toluol-o′-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CH_3\\(2)N_2H(1')C_6H_4(2')COOH\end{matrix},$$

in ganz schwach gelblichen Blättchen, welche bei 95°—96° unter spontaner Zersetzung schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, Pyridin, unlöslich in Wasser.

Wegen der schlechten Ausbeute und mangels Ausgangsmaterials konnte die Säure nur in minimalen Quantitäten erhalten werden, so dass eine Analyse derselben nicht ausgeführt werden konnte, der erwartete Körper lag aber sicher gleichwohl vor, wie aus Bildungsweise und Eigenschaften zur Genüge hervorgeht.

Anders liegen bemerkenswerther Weise die Verhältnisse beim n-m-Xylyl-phen-β-triazon. Dasselbe lässt sich durch alkoholisches Natron leicht aufspalten zum Natriumsalz der Benzoldiazoamino-m-xylol-o′-carbonsäure, welches aus Alkohol in gelben Nädelchen krystallisirt. Löst man dieses Salz in Alkohol, versetzt mit Eisessig und verdünnt mit Eiswasser, so fällt ein ganz heller, flockiger Niederschlag aus. Derselbe ist die

Benzoldiazoamino-m-xylol-o′-carbonsäure,

$$\begin{matrix}(1)N_2H(1')C_6H_4(2')COOH\\C_6H_3(2)CH_3\\(4)CH_3\end{matrix},$$

welche also gegen verdünnte Essigsäure beständig ist. Dieselbe lässt sich reinigen durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Petroläther oder besser durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, wobei man kleine, schmale, hellgelbe Blättchen

erhält, die bei 117° unter Verpuffung schmelzen. Der Körper ist recht zersetzlich, er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1605 Grm. Substanz gaben 21,9 Cm.³ N bei 13° und 746 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N_3$:	Gefunden:
N	15,64	15,89 %.

Das Natriumsalz dieser Säure zeigt in alkoholischer Lösung mit wässrigen Salzlösungen folgende Reactionen:

$AgNO_3$:	gelber Niederschlag;
$HgCl_2$:	gelber Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	gelblicher Niederschlag;
$CuSO_4$:	blaugrüner Niederschlag;
$FeCl_3$:	brauner Niederschlag;
$FeSO_4$:	heller, sich bald oxydirender Niederschlag;
$BaCl_2$:	schwach gelber Niederschlag;
$CaCl_2$:	hellgelber Niederschlag;
$MgSO_4$:	hellgelber Niederschlag;
$C_6H_5NH_2.HCl$:	hellgelber Niederschlag.

Die Diazoaminobenzol-o-carbonsäure, sowie ihre Homologen und Substitutionsprodukte lassen sich schliesslich darstellen durch Verseifung ihrer Methylester, welche oben beschrieben worden sind. Diese Bildung ist insofern interessant, als auf diesem Wege Körper entstehen, welche identisch sind mit den aus diazotirten Aminen und Anthranilsäure erhaltenen Produkten, während bei der Darstellung der Ester der Anthranilsäuremethylester diazotirt wurde. Auch diese Thatsache spricht für eine symmetrische Formulirung der Diazoaminokörper.

Die Verseifung der Ester geschieht am zweckmässigsten durch Kochen mit alkoholischem Alkali. Aus den oben beschriebenen Estern wurden auf diese Weise die Säuren hergestellt und mit den auf anderem Wege erhaltenen Produkten als vollkommen identisch befunden.

Apparat zur Bestimmung des Diazostickstoffs in Diazoaminokörpern.

An dieser Stelle sei die Beschreibung des Apparats eingeschaltet, dessen ich mich zur Bestimmung des Diazostickstoffs in Diazoaminokörpern bedient habe.

Bei ihren Untersuchungen über die Reactionsgeschwindigkeit der Bildung von Aminoazobenzol aus Diazoaminobenzol haben Goldschmidt und Reinders[1]) die jeweilig im Reactionsprodukt enthaltene Quantität Diazoaminoverbindung durch Messung des beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhältlichen Stickstoffs bestimmt. Anfangs haben sie hierzu eine Art Azotometer benutzt, dasselbe aber bald wieder verlassen aus leicht begreiflichen Gründen. Dann haben sie die zu untersuchende Probe des Reactionsproduktes in ein Kölbchen gebracht, dazu kalte verdünnte Schwefelsäure gegeben, dann die Luft des Kölbchens durch Kohlensäure verdrängt, hierauf durch Kochen den Stickstoff entwickelt und diesen schliesslich durch Kohlensäure in ein mit Natronlauge gefülltes Eudiometer übergetrieben.

Nun ist aber bekanntlich eine recht geraume Zeit erforderlich, um die Luft aus einem Apparate vollständig durch Kohlensäure zu vertreiben. Inzwischen kann die Säure schon auf den Diazoaminokörper einwirken, wenn auch nicht zersetzend unter Entwicklung von Stickstoff, so doch umlagernd zur Aminoazoverbindung, wozu freie Säure schon befähigt ist.[2]) Diese, wenn auch sicherlich nur geringen Fehler suchte ich vollständig zu vermeiden.

Ich habe mir daher nach mehrfachen Versuchen einen einfachen Apparat construirt, welcher die genannten Uebelstände vermeidet; er erlaubt, die Substanz erst dann mit der Säure in Berührung zu bringen, wenn die Entwicklung des Stickstoffs beginnen soll. Man ist so auch in der Lage, statt verdünnter Schwefelsäure starke Salzsäure zu verwenden, welche viel rascher wirkt. Dieselbe bildet bei raschem Erhitzen keine Aminoazoverbindungen, wie ich mich durch Versuche mit reinen Diazoaminoverbindungen überzeugt habe. Die Lösung war dann nach dem Kochen vollkommen farblos oder doch nur ganz schwach rosa gefärbt.

Der Apparat besitzt folgende Einrichtung:

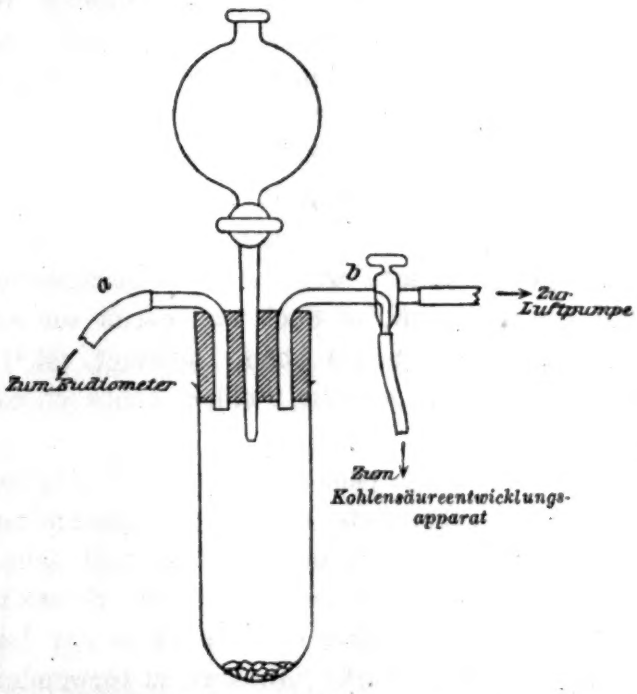
Ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von ca. 10 bis 12 Cm. Länge und 3 Cm. Durchmesser ist mit einem dreifach

---

[1]) Ber. **29**, 1369.

[2]) Friswell u. Green, **Ber. 19**, 2034.

durchbohrten, gut schliessenden Gummistopfen verschlossen. Durch denselben führen 2 Glasröhren, die eine *a* zum Eudiometer, dieselbe ist dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten, die andre *b* besitzt am Ende einen Dreiweghahn, dessen einer Weg zum Kipp'schen Kohlensäureentwicklungsapparat, dessen andrer zu einer Wasserstrahlluftpumpe führt. Das Rohr *b* ist zweckmässig auch direct unter dem Gummistopfen abgeschnitten. Durch die dritte Durchbohrung ragt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Ansatzrohr eines mit einem gut schliessenden Hahn versehenen Tropftrichters in das Innere des Gefässes



hinein. Vor Beginn der Analyse bringt man die Substanz auf den Boden des Entwicklungsgefässes, füllt das Ansatzrohr des Tropftrichters bis wenig über den Hahn mit ausgekochtem Wasser (um sicher zu sein, dass am Hahne luftdichter Schluss vorhanden ist), setzt unmittelbar an dem Ende von *a* auf den zum Eudiometer führenden Gummischlauch einen Quetschhahn und pumpt durch *b* die Luft aus, so gut als es eine Wasserstrahlluftpumpe in kurzer Zeit zu leisten vermag. Dann stellt man den Doppelhahn um und lässt Kohlensäure in den Apparat treten; hierauf pumpt man wieder luftleer und lässt abermals Kohlensäure eintreten. Nach nochmaligem Wiederholen dieser Ope-

rationen ist nur noch in dem zum Eudiometer führenden Schlauch Luft vorhanden. Dieselbe treibt man nach dem Oeffnen des Quetschhahnes durch einen raschen Kohlensäurestrom aus und überzeugt sich schliesslich, dass das entweichende Gas von Alkalilauge vollständig absorbirt wird. Nunmehr schliesst man den Hahn an *b*, beschickt den Tropftrichter mit starker Salzsäure und lässt von dieser so viel in den Apparat eintreten, dass sie denselben zu ungefähr $^1/_5$ seines Volumens erfüllt. Man erhitzt nun rasch zum Sieden; die Stickstoffentwicklung ist bald beendet. Um das Gas aus dem Entwicklungsgefäss in das Eudiometer überzutreiben, lässt man am besten ausgekochtes Wasser aus dem Tropftrichter zulaufen, bis der Apparat fast vollständig damit erfüllt ist. Den Gasrest treibt man noch durch einen Strom von Kohlensäure über, was in wenigen Augenblicken geschehen ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist der Apparat sofort zu neuem Gebrauche fertig.

Bei sorgfältigem Arbeiten lässt die Methode die Genauigkeit einer Dumas'schen Stickstoffbestimmung leicht erreichen, wenn nicht übertreffen. Die Zeitdauer einer Bestimmung ist eine äusserst geringe.

Die auffällige Thatsache, dass sich beim Diazotiren des Anthranilsäuremethylesters und Kuppeln des erhaltenen Diazokörpers mit m-Toluidin neben der erwarteten Diazoaminoverbindung zu ca. $^1/_3$ der isomere Aminoazokörper bildet[1]), veranlassten mich, diese Verhältnisse quantitativ zu untersuchen, und brachten mich auf den Gedanken, dass die trotz ganz gleichmässiger Herstellung der Diazoaminokörper häufig beobachteten Schmelzpunktsdifferenzen[2]) in einer vielleicht wechselnden Beimengung von isomeren Aminoazokörpern ihren Grund haben möchten. Dies ist übrigens schon von Goldschmidt und Meldola[3]) vermuthet worden, Hantzsch und Perkin[4]) kamen jedoch zu anderer Ansicht.

Obgleich ich nun bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Diazoaminokörpern trotz vielfach wiederholter Ver-

[1]) Mit Untersuchungen anderer Diazoaminokörper aus m-Toluidin bin ich gegenwärtig beschäftigt. D. Verf.

[2]) Hantzsch u. M. Perkin, Ber. **30**, 1394.

[3]) Ber. **30**, 1400. [4]) Das. **30**, 1394.

suche derartige Schmelzpunktsdifferenzen ausser eben beim Benzoldiazoamino-m′-toluol-o-carbonsäureester nicht auffinden konnte, erschien es mir doch interessant genug, die in den erhaltenen Reactionsprodukten enthaltenen Diazoaminoverbindungen quantitativ zu bestimmen durch Messung des beim Kochen mit Säure erhältlichen Stickstoffs. Die bei den durch Krystallisation gereinigten Produkten so erhaltenen Werthe sind oben bei der Beschreibung dieser Körper mitgetheilt worden. Nach der Reinigung durch Krystallisation erfährt man aber nichts mehr über die ursprüngliche Zusammensetzung des Rohproduktes. Um nun den darin enthaltenen Diazoaminokörper direct quantitativ bestimmen zu können, wurden die aus reinsten Ausgangsmaterialien hergestellten Produkte direct untersucht. Die Bereitung der oben beschriebenen Körper geschah folgendermassen:

1 Molekül Anthranilsäuremethylester wurde in der $2^1/_2$ Molekülen HCl entsprechenden Menge 5 procent. Salzsäure gelöst und die Lösung durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt, welche durch Gefrierenlassen von destillirtem Wasser erhalten worden waren. Hierzu wurde die kalt gehaltene, filtrirte Lösung von einem Molekül Natriumnitrit gesetzt und dann die Lösung von 1 Molekül des frisch destillirten Amins in der 1 Molekül HCl entsprechenden Menge 5 procent. Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit wurde mit der filtrirten Lösung von ca. 5 Mol. Natriumacetat in wenig Wasser die Diazoaminoverbindung gefällt. Nach dem Stehenlassen über Nacht war das Reactionsprodukt in jedem einzelnen Falle fest und sandig geworden. Es wurde nun abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen, sodann zwischen Fliesspapier, schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt kam in jedem einzelnen Falle der berechneten sehr nahe. Durch Messen des beim Kochen mit conc. Salzsäure aus diesen Rohprodukten erhaltenen Stickstoffs wurde der Gehalt derselben an Diazoaminokörpern festgestellt. Allerdings muss hierbei für die Berechnung die Voraussetzung gemacht werden, dass sich neben der erwarteten Diazoaminoverbindung nicht gleichzeitig noch andere Diazoaminoverbindungen bilden, eine Voraussetzung, die in der Regel erfüllt sein wird.

1. Diazobenzol-o-carbonsäureester und Anilin.

Rohprodukt dunkelgelb;
Schmelzpunkt 69°;
Filtrat gelb.

0,2556 Grm. Substanz gaben 21,8 Cm.³ N bei 12° und 758 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\N_3HC_6H_5\end{cases}$:	11,00	—
Gefunden:	10,14	92,20 %.

2. Diazobenzol-o-carbonsäureester und o-Toluidin.

Rohprodukt roth;
Schmelzpunkt 64°;
Filtrat gelb.

0,2739 Grm. Substanz gaben 22,1 Cm.³ N bei 10° und 758 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\N_3H(1)C_6H_4(2)CH_3\end{cases}$:	10,43	—
Gefunden:	9,70	93,00 %.

3. Diazobenzol-o-carbonsäureester und m-Toluidin.

Rohprodukt gelbroth;
Schmelzpunkt 68°—72°;
Filtrat dunkelgelb.

0,2556 Grm. Substanz gaben 14,4 Cm.³ N bei 12° und 758 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\N_3H(1)C_6H_4(3)CH_3\end{cases}$:	10,43	—
Gefunden:	6,70	64,24 %.

4. Diazobenzol-o-carbonsäureester und p-Toluidin.

Rohprodukt orange, sehr rein;
Schmelzpunkt 115,5°;
Filtrat farblos.

0,2626 Grm. Substanz gaben 22,7 Cm.³ N bei 12° und 758 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\N_2H(1)C_6H_4(4)CH_3\end{cases}$:	10,43	—
Gefunden:	10,28	98,53 %.

5. Diazobenzol-o-carbonsäureester und m-Xylidin.

Rohprodukt ziegelroth;
Schmelzpunkt 82°;
Filtrat rothgelb.

0,2586 Grm. Substanz gaben 20,6 Cm.³ N bei 13° und 758 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\N_2HC_6H_3(CH_3)_2\end{cases}$:	9,91	—
Gefunden:	9,44	95,20 %.

Zu den vorstehenden Bestimmungen ist zu bemerken, dass nach der Genauigkeit der angewandten Methode die berechneten Procentgehalte an Diazostickstoff von den wahren Werthen um 0,1%—0,2% abweichen können, der berechnete Gehalt an Diazoaminoverbindung kann daher von dem wahren wohl um einige Procente differiren.

Immerhin zeigen die erhaltenen Resultate zur Genüge, dass die gleichzeitige Bildung von Aminoazoprodukt neben der Diazoaminoverbindung sich nur bei der Verwendung des m-Toluidins in erheblichem Masse vollzieht. Das p-Toluidinderivat ist sofort rein, wie auch schon das äussere Ansehen zeigt. Hier ist augenscheinlich wegen der besetzten p-Stellung die Tendenz zur Bildung eines Aminoazoproduktes am geringsten. Auch das m-Xylidinderivat zeigt einen hohen Grad von Reinheit, offenbar aus dem gleichen Grunde. Aber selbst beim Anilin- und o-Toluidinderivat können die Beimengungen von Aminoazokörper nur minimal gewesen sein, denn auch beim

Umkrystallisiren aus Ligroïn konnte selbst aus den letzten Mutterlaugen immer nur die erwartete Diazoaminoverbindung erhalten werden.

Die Hauptergebnisse des zweiten Theiles dieser Arbeit sind die folgenden:

Anthranilsäuremethylester verbindet sich nach dem Diazotiren mit primären Aminen zu Diazoaminoverbindungen, welche durch ziemliche Beständigkeit und gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Anthranilsäuremethylester kuppelt in wässrig-essigsaurer Lösung nicht mit Diazoverbindungen.

Anthranilsäure setzt sich mit Diazosalzen leicht zu Diazoaminoverbindungen um, welche äusserst zersetzlicher Natur sind und deren Beständigkeit durch negativirende Substituenten in dem diazotirten Amin erhöht, durch Alkylgruppen erniedrigt wird.

Anthranilsäure lässt sich nach dem Behandeln mit salpetriger Säure in wässrig-essigsaurer Lösung mit primären Aminen nicht zu Diazoaminoverbindungen vereinigen, die Kuppelung gelingt aber in Pyridinlösung.

Diazo-o-toluolchlorid und Diazo-m-xylol-chlorid kuppeln nicht mit Anthranilsäure, wahrscheinlich in Folge sterischer Hinderung, da gleichzeitig im einen Kern eine Methyl-, im andern eine Carboxylgruppe in o-Stellung zur zu bildenden Diazoaminogruppe zu stehen kommen würde.

Der Diazoaminobenzol-o-carbonsäureester sowie seine Homologen und Substitutionsprodukte bilden beim Kochen mit verdünntem Weingeist unter Austritt von Methylalkohol Derivate des Phen-β-triazons. Wesentlich ist hierbei die Gegenwart von Wasser. Der Ringschluss wird durch negativirende Substituenten im Kern des mit dem Diazobenzol-o-carbonsäureester gekuppelten Amins erleichtert, erschwert durch Alkylgruppen in demselben. Dieselben Triazone erhält man durch Diazotiren des o-Aminobenzanilids und seiner Homologen.

Alkoholische Alkalien spalten die Triazone in der Wärme auf unter Bildung der Alkalisalze der entsprechenden Diazo-

aminobenzol-o-carbonsäuren. Letztere erhält man auch durch Verseifen ihrer Ester mit alkoholischem Alkali. Hierbei bilden sich dieselben Körper, welche beim Diazotiren der in obigen Fällen mit dem diazotirten Anthranilsäureester gekuppelten Aminen und nachherigen Kuppeln mit Anthranilsäure resultiren. Hierin liegt ein weiterer Fall der bekannten Thatsache, dass die Diazoaminoverbindungen aus

$$XN_2Cl + YNH_2$$

und

$$YN_2Cl + XNH_2$$

identisch sind.

Zur Bestimmung des Diazostickstoffs in Diazoaminoverbindungen ist ein einfacher, zu diesem Zwecke construirter Apparat benutzt worden, dessen Einrichtung beschrieben worden ist. Mit demselben sind sowohl Rohprodukte als gereinigte Körper untersucht worden in Bezug auf ihren Gehalt an Diazoaminokörpern.

Dresden, im März 1901.

Ueber Perbromide von Chinaalkaloïden;

von

A. Christensen,
Docent der Chemie an der Pharmaceutischen Lehranstalt zu Kopenhagen.

Diese Abhandlung, welche ich im Januar 1900 in dänischer Sprache in den Schriften der Königl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften veröffentlichte, erscheint jetzt erst deutsch, zumal da ich eine Fortsetzung, die ich in Arbeit habe, in Bälde folgen zu lassen beabsichtige.

Es ist schon längst bekannt, dass die Alkaloïde mit Jod Superjodide bilden. So giebt Jod-Jodkalium mit einer Auflösung eines Alkaloïdsalzes stark gefärbte Niederschläge, gemeiniglich von der Zusammensetzung: (Alkaloïd $HJ.J_2$) oder (Alkaloïd $HJ.J_4$). Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist von S. M. Jörgensen aufgeklärt worden[1]), welcher zu ihrer Reindarstellung in krystallinischer Form meistens — ausgenommen, wo besondere Verfahren erfunden wurden — Weingeist benutzt hat. Ebenso gewiss wie alle eigentlichen Alkaloïde mit Jod-Jodkalium Niederschläge liefern, ebenso sicher giebt es wohl kaum ein Alkaloïd, das nicht ein Superjodid bildet. Dahingegen sind für die natürlich vorkommenden Alkaloïde nur einzelne Beispiele von entsprechenden Bromverbindungen bekannt, so z. B. für Pilocarpin[2]) und Coffeïn.[3]) Für die Chinaalkaloïde wissen wir im Grunde nur, dass ihre Salzauflösungen mit Brom-Bromkalium gelbe oder gelblichrothe Niederschläge geben; diese sind aber nicht in reinem und krystallinischem Zustande dargestellt, und ihre Zusammensetzung ist unbekannt. Zwischen diesen Bromverbindungen und den Superjodiden ist jedoch ein wesentlicher Unterschied; denn während in den letzteren das Jod, insofern es nicht als Jodwasserstoff zugegen ist, schon in gleicher Weise gebunden ist, nämlich sehr lose (als „freieres Jod", S. M. Jörgensen), so

[1]) Dies. Journ. [2] **2**, 433.
[2]) Chastaing, Jahresber. d. Chem. **1883**, S. 1355.
[3]) Maly u. Hinteregger, das. **1882**, S. 1089.

dass es von schwefliger Säure, Natriumthiosulfat, Zinnchlorür u. s. w. zu Jodwasserstoff reducirt wird und auch das Vermögen der Verbindungen, das Licht zu polarisiren, bedingt, — so wird auf Zusatz des Broms ein erster Theil von diesem in das Molekül des Alkaloïdes eintreten, was daraus ersichtlich ist, dass die Farbe des Broms anfangs verschwindet. Es entsteht also ein neues bromhaltiges Alkaloïd, und ein Superbromid von diesem ist es, das auf weiteren Zusatz von Brom gebildet wird. Das letzte Brom, welches Ursache der Farbe der Verbindung ist, wird dann, gleichwie das Jod der Superjodide, von den obengenannten Reduktionsmitteln beeinflusst werden, Jod aus Jodkalium ausscheiden und überhaupt sich beinahe wie freies Brom verhalten; nachdem es aber, z. B. durch schweflige Säure, zu Bromwasserstoff reducirt ist, werden Alkalien aus der Auflösung ein Alkaloïd, welches noch immer Brom enthält, fällen.

Wenn nur so wenige von diesen Superbromiden noch untersucht oder überhaupt gekannt sind, so dürfte dies wohl daran liegen, dass es, wegen der Einwirkung des Broms auf den Weingeist, nicht möglich ist, dieses Lösungsmittel zu ihrer Darstellung oder Reingewinn zu gebrauchen, wie dies sich für die Superjodide so oft thun lässt.[1])

Ich habe indess gefunden, dass man sehr oft Superbromide erhält, wenn man das Alkaloïd in Eisessig auflöst, Bromwaserstoff — am besten in etwas mehr als der berechneten Menge — beifügt und dann zu der etwas erwärmten Flüssigkeit nach und nach Brom setzt. Bei Abkühlung scheidet sich dann das Superbromid oft grosskrystallinisch aus. Obschon dieses, wie gesagt, mir auch für mehrere andere Alkaloïde gelungen ist, werde ich in dieser Abhandlung nur die Superbromide, welche ich von den 3 Chinaalkaloïden Chinin, Cinchonin und Cinchonidin erhalten habe, beschreiben. Bei dem Chinidin hat es mir niemals gelingen wollen, die Verbindung krystallinisch zu

[1]) S. M. Jörgensen (dies. Journ. [2] 2, 433) hat zur Darstellung einiger Superjodide eine andere Methode angegeben, nach welcher zu einer sauren wässrigen Auflösung Jodkalium gesetzt wird. Beim Stehenlassen wird dann der Jodwasserstoff langsam oxydirt und das Superjodid nach und nach ausgeschieden. Auch diese Darstellungsweise ist selbstverständlich für die Superbromide ausgeschlossen.

erhalten; es wurde blos eine halbflüssige gelbrote Masse ausgeschieden, welche selbst nach mehrere Monate langem Stehen unter der Flüssigkeit unverändert blieb.

Diesen drei Verbindungen kommt die gemeinsame Formel: (Alkaloïd-Dibromid $2HBr.Br_2$) zu. Ihre Constitution muss, in Uebereinstimmung mit Jörgensen's Auffassung der Superjodide, deren Jodatom er für trivalent annimmt, sich folgendermassen ausdrücken lassen können:

Wird nun ein solches Superbromid 1. mit schwefliger Säure behandelt, so bildet sich: (Alkaloïddibromid H—Br=Br—H) + 2HBr, und beim Ausfällen des Alkaloïds aus der Auflösung mit Natron oder dgl. wird man im Filtrate 4HBr haben, was sich durch Fällung mit Silbernitrat bestimmen lässt. Löst man das Superbromid 2. in jodkaliumhaltigem 50 procent. Weingeist auf, so bildet sich pro. Molekül: $2KBr + J_2$, was sich durch Titriren mit $Na_2S_2O_3$ herausstellt. Die Auflösung enthält dann noch 2 an das Alkaloïd gebundene Mol. HBr, was sich 3. durch eine von Léger[1]) angegebene Methode nachweisen lässt, welche darauf beruht, dass eine weingeistige Lösung eines Alkaloïdsalzes die ganze Säuremenge an Natron (oder Kali) abgiebt, bevor sie Phenolphthaleïn röthet, indem die freien Alkaloïde nicht auf diesen Indicator in weingeistiger Lösung wirken. Wenn man 4. nach beendeter Titrirung des durch Jodkalium (nach „2“) ausgeschiedenen Jods jodsaures Kali hinzusetzt, wird Jod wieder freigemacht, indem:

$$6\,(\text{Alkaloïddibromid } 2\,HBr) + KJO_3 + 5\,KJ = 6\,(\text{Alkaloïddibromid.HBr}) + 6\,KBr + 6J + 3\,H_2O.$$

Für je ein Molekül des Superbromids wird demnach ein Jodatom freigemacht, wozu halb so viel $Na_2S_2O_3$ verbraucht wird, wie bei der vorhergehenden Titrirung („2“). Titrirt man dann schliesslich nach Léger's Methode die noch an das Alkaloïd gebundene Bromwasserstoffmenge, so wird auch dabei die Hälfte von dem, was zuvor bei Titriren „3“ ermittelt wurde,

[1]) Journ. Pharm. Chim. (5. série), 11, 425.

verbraucht. Dieses zeigt, dass man es mit einem Acidperbromid, mit einem sauren Superbromid, zu thun hat. Die Uebereinstimmung mit den Acidperjodiden, deren Kenntniss wir S. M. Jörgensen[1]) verdanken, ist auffallend.

Demnach ist (Codeïn $HJ.J_2$) ein neutrales Ueberjodid, während (4 Chinin. $3H_2SO_4$. $2HJ.J_4$), sogen. Herapathit, ein Acidperjodid ist. Die erstere dieser Verbindungen giebt in verdünntem Weingeist mit Natriumthiosulfat neutrales Codeïnjodhydrat u. s. w., nämlich:

$$(\text{Codeïn } HJ.J_2) + 2Na_2S_2O_3 = (\text{Codeïn } HJ) + 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Die letztere giebt hingegen:

$$(4\,\text{Chinin}.3H_2SO_4.2HJ.J_4) + 4Na_2S_2O_3 = 2[(\text{Chinin})_2H_2SO_4] + 2HJ + H_2SO_4 + 2Na_2S_4O_6 + 4NaJ.^2)$$

Wie aus diesen Gleichungen ersichtlich, lässt sich für das Superjodid Jod durch KJO_3 und KJ nicht abscheiden, während es für die letztgenannte Verbindung 4 Aequivalente Säure geben wird, welche mit jenen Salzen 4 Jodatome abscheiden. Die erstere Verbindung ist somit ein neutrales, die letztere ein saures Superjodid.[3])

Bemerkungen über die analytischen Methoden.

Freies Brom habe ich auf folgende Weise bestimmt: In einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche schüttelte ich das Superbromid mit einer Auflösung von Jodkalium in circa 50% haltigem Weingeist (100 ccm). Nachdem Alles in Lösung gegangen war, titrirte ich das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung. Dieses Verfahren ist bei diesen Verbindungen nicht völlig genügend, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Weil die Auflösung, nachdem alles Jod sich mit $Na_2S_2O_3$ umgesetzt hat, eine schwach gelbe Farbe behält, welche es erschwert, die Grenze ganz genau zu sehen. Jedoch kann hier nur von einem geringen Fehler die Rede sein. Schlimmer ist

---

[1]) Dies. Journ. [2] **14**, (1876) 213.

[2]) Den hier besprochenen Superbromiden ganz analog ist das von S. M. Jörgensen dargestellte Cinchoninchlorsuperjodid: 2 Cinchonin. $HCl.3HJ.J_4$.

[3]) Siehe A. Christensen, Chemiker-Zeitung **1890**, Nr. 80.

der Umstand, dass Brom auf den Weingeist einwirken kann, bevor es sich mit KJ umgesetzt hat. Dieser Fehler tritt natürlich am stärksten bei der Analyse derjenigen Verbindungen hervor, in welchen das Brom besonders lose gebunden ist, daher namentlich bei der Cinchoninverbindung. Um diesen Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, muss man immer Jodkalium in dem verdünnten Weingeiste auflösen, ehe er auf das Superbromid gegossen wird, und dann sogleich gut umschütteln. Für die Chininverbindung und für die Cinchoninverbindung stimmen die erhaltenen Resultate gut zu den angenommenen 2 Atomen pro Molekül; aber für die Cinchonidinverbindung ergeben sich nur 19,4% anstatt der berechneten 20,62%. Das Präparat wird jedoch ohne Zweifel ein wenig Brom verloren haben, theils durch Abwaschen und Trocknen an der Luft, theils vielleicht auch dadurch, dass es mehrere Monate hindurch gestanden hat, allerdings unter der etwas bromhaltigen Fällungsflüssigkeit. Dieser Bromverlust beträgt nach der Bestimmung von Br + HBr 0,62%; denn von diesen finden sich nur 40,72%, während die berechnete Menge sich auf 41,34% beläuft. Der beim Titriren vom freieren Brom begangene Fehler beziffert sich also auf [40,72% — 20,6%[1]] ÷ 19,4% = 0,72% Br.[2])

Jedenfalls wäre es für den hier besprochenen Fall wünschenswerth, eine andere Methode zur Controlle benutzen zu können, und zwar namentlich eine solche, die in einer wässrigen, nicht aber weingeistigen Flüssigkeit ausgeführt würde. Hierzu habe ich Titrirung mit schwefliger Säure[3]) versucht.

Ich löste 0,6772 Grm. Cinchonidindibromidbromhydratperbromid, welches beim Titriren mit $Na_2S_2O_3$ sich als 20,3% freieres Brom enthaltend erwiesen hatte (berechnet: 20,67%), in 200 Ccm. Schwefligsäurewasser, von welchem 100 Ccm. 21,07 Ccm. Jodlösung $\frac{1}{10}$ norm. entsprachen; beim Rücktitriren wurden 4,78 Ccm. $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung verbraucht. Die Differenz ergiebt 16,29 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jod (bezw. SO_2), was wiederum 19,24% Brom er-

[1]) Der procentische Gehalt für 2HBr.

[2]) Siehe Cinchonindibromidbromhydratperbromid.

[3]) Bunsen, Ann. Chem. 86, 265.

giebt. Der Schluss der Reaction trat mit Hülfe von Stärke mit aller Schärfe hervor. Der Fehler, welcher bei der Bestimmung zu erwarten war, nämlich Oxydation der schwefligen Säure durch die Luft, blieb aus; denn während er das Resultat zu hoch machen müsste, fiel dieses gerade im Gegentheil zu niedrig aus. Ich möchte annehmen, dass der Fehler in der grossen Langsamkeit liegt, mit welcher das Superbromid in dem höchst verdünnten Schwefligsäurewasser sich auflöste, indem dem Wasser, welches diese Perbromide spaltet, derart, dass das Brom langsam in Bromwasserstoff übergeht, hier Zeit gelassen wird, seinen Einfluss geltend zu machen.

Ich änderte deshalb das Verfahren dahin ab, dass ich das Schwefligsäurewasser ca. $\frac{1}{10}$ normal machte. Die Titrirung nahm ich in einer 250 Ccm.-Flasche mit Glasstöpsel vor, welche mit Kohlensäure gefüllt wurde, unmittelbar bevor das Perbromid nebst 25 Ccm. Schwefligsäurewasser hineingebracht wurden. Die Auflösung ging nun leicht vor sich durch Umschütteln und, nöthigenfalls, durch Ausrühren der Klumpen mit einem Glasstabe. Nach wenigen Minuten war Alles in Lösung gegangen, und es wurde bis zur Marke 200 Ccm. aufgefüllt.[1]) — Nach Bunsen's Angabe darf die Auflösung auf 100 Ccm. nur eine 12,52 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jod entsprechende Menge schwefliger Säure enthalten. — Hierdurch erhielt ich sehr gute Resultate. In einer Probe der Cinchonidinverbindung, welche einen kleinen Bromüberschuss enthielt, und in der mit $Na_2S_2O_3$ 20,8 % Brom gefunden waren, fand ich 20,7 %. In einer Probe der Cinchonidinverbindung, in welcher mit $Na_2S_2O_3$ 20,3 % Brom gefunden waren, fand ich 20,9 % (berechnet 20,6 %). Endlich fand ich in der Cinchoninverbindung, welche, nach dem Seite 316 Gesagten, nur 20,12 % freieres Brom enthalten darf, bei einer Bestimmung 20,3 % und bei einer anderen 20,5 %. Es ergiebt sich hieraus, dass die Methode, trotzdem sie ein wenig zu hohe Resultate giebt, doch eine recht zuverlässige ist. Der Titer der schwefligen Säure muss natürlich, unmittelbar bevor sie gebraucht wird, im nöthigen Verdünnungsgrade und in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche controllirt werden.

[1]) Mit luftfreiem Wasser.

Die Bestimmung vom freieren Brom und Bromwasserstoff habe ich auf folgende Weise ausgeführt: Ich schüttelte das Superpromid in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche mit Wasser, welches ab und zu mit ein wenig Schwefligsäurewasser versetzt wurde, bis Alles eben in Lösung gegangen war. Danach fällte ich das Alkaloïd mit kohlensaurem Natron und filtrirte ab, nachdem es in der Ruhe krystallinische Form angenommen hatte. Das Filtrat wurde verdünnt und, nach Zugabe einer angemessenen Menge Salpetersäure, mit Silbernitrat gefällt, worauf das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis der Geruch nach schwefliger Säure sich vollständig verloren hatte. Es ist nothwendig, zuerst das Alkaloïd fortzuschaffen; denn alle diese Basen geben bei der Erwärmung mit Silbernitrat in salpetersaurer Flüssigkeit, je nach der Zeitdauer der Erwärmung, eine grössere oder geringere Menge Brom an das Silbernitrat ab, immerhin so viel, dass der Fehler ein erheblicher wird. Auch aus einem anderen Grunde ist es nothwendig, das Alkaloïd zu entfernen; es bildet nämlich, und zwar namentlich in den Fällen des Chinin- und Cinchonindibromids ein schwer lösliches Nitrat, welches, besonders in stärkerer salpetersaurer Flüssigkeit, leicht mit niedergefällt wird.

Das Seite 314 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Bromwasserstoffs in derselben Portion, in welcher das aus „freierem Brom“ abgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titrirt war, habe ich zunächst benutzt, um über die Zusammensetzung der Verbindung schnell ein Urtheil gewinnen zu können; denn ein ganz genaues Resultat giebt dieses Verfahren nicht immer, und der Fehler (die Bromwasserstoffbildung), welcher bei der ersten Titrirung als ein „minus“ hervortritt, muss bei der letzten als ein „plus“ wiedererscheinen. Namentlich für die Cinchonin- und Cinchonidinverbindung wird der Bromwasserstoff genauer als Differenz zwischen (Br + HBr)[1]) und Br gefunden. Der an eben derselben Stelle (S. 314) angewiesene Weg zur Bestimmung des halbgebundenen und ganzgebundenen Bromwasserstoffes a) durch Umsetzung des ersteren Bromwasserstoffes mit KJO_3 und KJ in Jod und b) durch Bestimmung des

[1]) Für die Chininverbindung ist diese Bestimmung schwierig.

letzteren Bromwasserstoffes nach Léger's Methode — nach Titriren des Jods mit $Na_2S_2O_3$ — führt für viele Perjodide, so z. B. für Herapathit, zu einem guten Resultate.[1]) Hier erlangt man nur annähernd richtige Resultate, aber der Methode kommt doch einige Bedeutung zu, insoweit es sich darum handelt, den Charakter der Perbromide als „Acidperbromide" festzustellen.

Die Bestimmung des gesammten Bromgehaltes habe ich nur nach Carius's Methode vornehmen können. Beim Glühen im Verbrennungsrohre mit Kalk (nach Fresenius' quantitativer Analyse II. S. 90) bekam ich zu niedrige Resultate, gegen 2% zu wenig. Ich möchte annehmen, dass Bromchinolin weggegangen sei.

Nach Carius's Methode[2]) nahm ich ca. 0,2 Grm. in Arbeit und erhitzte 2 Stunden lang bei 200°—220°. Bei Anwendung einer grösseren Stoffmenge zersprangen in der Regel die Röhren, trotzdem ich dieselben gemäss Küster's Angabe[3]) in Filtrirpapier einwickelte. — Das beim Erhitzen gebildete Bromsilber kochte ich über eine Stunde lang auf dem Wasserbade mit 300 bis 400 Ccm. Wasser. Jede einzelne Bestimmung habe ich dadurch controllirt, dass ich das geschmolzene und gewogene Bromsilber mehrere Tage lang mit Zink und essigsäurehaltigem Wasser behandelte, aufs Neue in salpetersaurer Flüssigkeit fällte und den Niederschlag wog. Dadurch wird die Methode freilich recht umständlich gemacht; allein die Controlle ist nothwendig, da man nie sicher sein kann, dass nicht Glassplitter mit in den Bromsilberniederschlag gegangen seien. In mehreren Fällen ist dieses bei meinen Versuchen geschehen, und ich habe dann immer, wenn es sich herausstellte, dass das Gewicht des zuletzt gefällten Bromsilbers weniger betrug als das des zuerst niederschlagenen, Glasscherben dadurch nachweisen können, dass ich das auf dem Zink ausgefällte Silber in Salpetersäure auflöste. Die Methode giebt genaue Resultate. Abgesehen davon, dass die Glasröhren selbst bei nur 200° Erhitzung dann und wann springen, und dass sie im Ganzen genommen etwas umständ-

[1]) A. Christensen, Chemiker-Zeitung 1890, Nr. 80.
[2]) Zeitschr. anal. Chem. 1, 240.
[3]) Ann. Chem. 285, 340.

lich ist, ist nur der Uebelstand damit verbunden, dass man genöthigt ist, so kleine Mengen (nicht über 0,2 Grm.) in Arbeit zu nehmen. Dieses hat freilich bei Bestimmung des ganzen Bromgehaltes der Superbromide nicht viel zu sagen, da dieser so bedeutend ist, dass man, indem man die genannte Gewichtsmenge in Arbeit nimmt, doch gegen 0,3 Grm. Bromsilber auf die Wage bringt. Aber bei der Bestimmung in den Alkaloïden selbst, welche doch 2 Bromatome pro Molekül enthalten, erscheint die in Rede stehende Methode schon aus diesem Grunde weniger genau.

Chinindibromidbromhydratperbromid, ($C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HBr.Br_2$).

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 12,6 Grm. reines Chinin (von Merck bezogen), welches 13% Wasser enthielt, in 100 Ccm. 96 procent. Essigsäure auf und setzte 12 Grm. 50 procent. Bromwasserstoff hinzu. — Der Berechnung nach sollten dabei 5,4 Grm. HBr verbraucht werden; es ist mithin ein kleiner Ueberschuss vorhanden. — Nach Auflösung des Alkaloïds durch Erwärmung auf ca. 60° wurden nach und nach unter Umschütteln 10,6 Grm. Brom hinzugesetzt. Es ist von Wichtigkeit, dass der Bromwasserstoff vor dem Brom zugefügt wird, weil sonst die Verbindung nicht gebildet wird. Die Flüssigkeit, welche jetzt klar und dunkelrothbraun sein muss — findet sich ein rothbrauner, halbflüssiger Niederschlag ausgeschieden, so muss dieser durch schwache Erwärmung aufgelöst werden —, wird bei sehr schwacher Wärme auf dem Wasserbade stehen gelassen, so dass sie nur langsam abgekühlt wird, und sie wird ab und zu umgerührt, indem man mit der Glasstange den Boden oder die Seiten des Kolbens kratzt. Wenn man dieses nicht beobachtet, wird der oben erwähnte rothbraune Theer leicht ausgeschieden. Es wird nun nicht lange dauern, bis die Krystallisation beginnt. Nachdem eine grössere Menge Krystalle sich ausgeschieden hat, kann man den Kolben vom Wasserbade wegnehmen und weiter abkühlen, aber langsam und unter Umrühren. Am nächsten Tage werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und unter kräftigem Absaugen ausgewaschen, zuerst mit Eisessig und dann mit weingeistfreiem Aether. Es empfiehlt sich,

nicht erheblich grössere Portionen als die hier erwähnte darzustellen; sonst scheidet sich der theerartige Niederschlag leicht aus. Die Ausbeute betrug etwas mehr als das Doppelte der in Arbeit genommenen Menge wasserfreien Chinins. Nach Trocknen an der Luft stellte das Perbromid ein grosskrystallinisches, schweres Pulver von orangenrother Farbe dar. Unter dem Mikroskope erschien es als bernsteingelbe abgestumpfte rhombische Pyramiden und rhombische Prismen mit breiter Basis.

Zur Bestimmung von freierem Brom wurden 0,752 Grm. in 100 Ccm. jodkaliumhaltigem 50 procent. Weingeist aufgelöst. Verbraucht: 19,05 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,1524 Grm. Brom = 20,2 %.

Freieres Brom und Bromwasserstoff (siehe S. 319).

0,824 Grm. in Arbeit genommen. Das niedergeschlagene Bromsilber entsprach 0,3308 Grm. Brom = 40,1 %.

Die ganze Brommenge (nach Carius' Methode):

I. 0,1937 Grm. gaben = Bromsilber, entspr. 0,1164 Grm. Br 60,0 %
II. 0,2468 Grm. gaben = Bromsilber, entspr. 0,1479 Grm. Br 59,9 „
III. 0,2834 Grm. gaben = Bromsilber, entspr. 0,1696 Grm. Br 59,6 „.

Stickstoffbestimmung, 1,0735 Grm. Subst. gaben 29,34 Ccm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Druck = 0,036804 Grm. = 3,43 % N.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HBr.Br_2$:	Gefunden:
Freieres Brom	19,9	20,2 %
Freieres Brom u. Bromwasserstoff	39,8	40,1 „
Ganze Brommenge	59,7	60,0, 59,9, 59,6 %
Stickstoff	3,47	3,43 %.

Dieses Superbromid enthält im Gegensatze zu den entsprechenden Cinchonin- und Cinchonidinverbindungen leicht ein wenig überschüssiges Brom, welches sich selbst durch Umkrystallisation aus Eisessig schwer entfernen lässt. Nach der Analyse sind hier 0,3 % Brom zu viel; die beiden anderen Brombestimmungen müssen somit auch in entsprechendem Grade zu hoch ausfallen. Für die Bestimmung von „freierem Brom + Bromwasserstoff" ist hier ein besonderes Verfahren zu befolgen. Man erhält nämlich nicht alles Alkaloïd mit kohlensaurem Natron gefällt, und das Filtrat wird dann bei Erwärmung mit Silbernitrat in salpetersaurer Flüssigkeit nach S. 319 ein zu hohes Resultat geben. Diesem Uebelstande wurde dadurch

abgeholfen, dass ich in der Kälte fällte, nach Stehenlassen den Niederschlag sammelte und ohne weiteres Auswaschen (welches unausführbar war) mit Zink und Essigsäure behandelte. Die Auflösung fällte ich dann von neuem nach sorgfältigem Auswaschen des reducirten Silbers und Verdünnung der Lösung.

Bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung sei hier noch Einiges bemerkt. Nachdem einer Portion weingeistige Jodkaliumauflösung beigegeben und mit $Na_2S_2O_3$ titrirt war, wobei 18,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. verbraucht wurden, gingen dann beim Titriren mit $\frac{1}{10}$ norm. Natron und Phenolphtaleïn 19,0 Ccm. darauf. Dieses zeigt, dass die Verbindung eben so viele Moleküle Bromwasserstoff enthält, als sie Atome freieren Broms in sich fasst. Bei einer anderen Portion wurden in gleicher Weise 15,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ und nach darauf folgender Zugabe von jodsaurem Kali wieder 8,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ verbraucht, und schliesslich wurden bei jetzt erfolgender Zugabe von Phenolphtaleïn und $\frac{1}{10}$ norm. Natron 7,0 Ccm. davon verbraucht. Es geht hieraus hervor — unter Berücksichtigung der geringeren Genauigkeit der Methode gegenüber diesem Alkaloïd — dass eine Hälfte des Bromwasserstoffes weniger stark gebunden ist als die andere.

Eigenschaften. Die Verbindung enthält kein Wasser, was schon aus der Analyse hervorgeht, welche mit dem lufttrockenen Stoffe gemacht wurde. 0,446 Grm. verloren bei 9 Tage langem Stehen unter der Schwefelsäureglocke 1,5 Mgrm.; in 2 Monaten verloren sie 4 Mgrm. Beim Stehenlassen an freier Luft verloren 0,5 Grm. 1,3 Mgrm. in 9 Tagen. Bei Erwärmung war der Verlust zwar etwas grösser; aber beim Titriren mit $Na_2S_2O_3$ stellte sich heraus, dass dann eine entsprechende Menge Brom weggegangen war. Bei stärkerem Erhitzen wird das Superbromid zersetzt, zuerst unter Entwicklung einer grossen Menge Bromwasserstoff, nachher unter Geruch nach Chinolin u. A.

Die Verbindung löst sich in warmer concentrirter Essigsäure leicht auf und kann durch Abkühlung wieder auskrystalli-

siren. Sie ist sehr leicht löslich in Weingeist, welcher nur eine schwach gelbe Farbe annimmt. Mit jodkaliumhaltigem Weingeist wird Jod frei gemacht. Mit Ammoniakwasser wird Stickstoff entwickelt, unter Bildung von Bromammonium und unter Ausscheidung des Alkaloïds. Das Perbromid geht in Lösung, unter Entfärbung der Flüssigkeit beim Schütteln mit sauren wässrigen Auflösungen von arseniger Säure, Zinnchlorür, Ferrosalzen, schwefliger Säure u. a. Dies Alles zeigt, dass es freieres Brom enthält.

Bei Behandlung mit Wasser löst sich das Perbromid allmählich fast vollständig auf. Mit einer grösseren Menge kaltem Wasser konnte ich nach ein paar Tagen das Ganze zu einer gelblich-grünen, schön grünlich fluorescirenden Flüssigkeit aufgelöst erhalten. Bei geringerer Wassermenge, und wenn ich durch schwache Erwärmung die Auflösung zu beschleunigen suchte, wurde jedoch ein geringer brauner Niederschlag ausgeschieden.

Eine durch sorgfältiges Umkrystallisiren aus Essigsäure gereinigte Probe des Perbromids, welche beim Titriren mit $Na_2S_2O_3$ einen Gehalt von 19,93 % Brom und ferner bei Phenolphtaleïn einen Gehalt von 20,03 % Bromwasserstoff zeigte, wurde zu folgenden Versuchen benutzt.

I. 0,6695 Grm. wurden im Laufe von 2 Tagen in ca. 70 Ccm. Wasser aufgelöst. Es wurde Weingeist in gleichem Maasse und einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzugesetzt und zur Rothfärbung titrirt: Verbraucht 33,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natron. Dieses wird für das Molekül $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HBr.Br_2$ (= 806) berechnet: 317 Grm. Brom, während 4 Atome = 320 Grm. sind.

II. 0,4837 Grm. in Arbeit genommen. — Es zeigte sich eine geringe braune Ausscheidung, von der etwas beim Auswaschen in Lösung zu gehen schien. — Die Auflösung wurde mit kohlensaurem Natron gefällt, das Filtrat verdünnt, mit HNO_3 gesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Die Bromsilbermenge entsprach 0,1878 Grm. Brom, d. h. 38,8 %.

Hieraus ist ersichtlich, dass die 2 Atome freieren Broms bei Behandlung mit Wasser in Bromwasserstoff übergehen, und die Auflösung enthält jetzt ein anderes Alkaloïd, welches durch kohlensaures Natron graugrün gefällt und in Säuren wieder zu einer grün fluorescirenden Auflösung gelöst wird. Möglicherweise ist das Alkaloïd $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2$; meine dies-

bezüglichen Untersuchungen sind aber noch nicht zum Abschluss gebracht. Der erwähnte braune Niederschlag ist nur unbedeutend. Beim Auswaschen mit Wasser löste sich derselbe fortwährend zu einer fluorescirenden Flüssigkeit auf, welche der Hauptauflösung vollkommen ähnlich sah. Das Waschwasser gab mit Silbernitrat und Salpetersäure stetig schwachen Niederschlag und mit kohlensaurem Natron schwache Trübung. Da nun ein wenig von dem mit kohlensaurem Natron gefällte Alkaloïd mit überschüssigem starkem Bromwasserstoff nicht in Lösung ging, sondern als ein ganz ähnlicher brauner Niederschlag erschien, welcher gegenüber Wasser sich in gleicher Weise verhielt, so möchte ich annehmen, dass jener braune Rest hauptsächlich aus einem sauren Bromhydrat, etwa noch ein wenig freieres Brom enthaltend, besteht. Hierdurch erklärt es sich auch, dass die oben erwähnte Brombestimmung um 1 % zu niedrig gefunden wurde.

An weingeistiges Kali giebt das Chinindibromidbromhydratperbromid fast den ganzen Bromgehalt ab. Letzteren fand ich jedoch immer um wenige Procente zu niedrig. Bei Ausführung der Bestimmung auf folgende Weise erhielt ich annähernd das richtige Resultat:

0,7469 Grm. wurden in Arbeit genommen, mit ein wenig starkem Ammoniakwasser entfärbt und dem hierdurch gebildeten freien Alkaloïd nebst Bromammonium 50 Ccm. absoluter Alkohol aufgegossen. Der Auflösung werden jetzt 1,5 Grm. reines, chlorfreies Kalihydrat beigefügt, worauf sie 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde. Nach Abkühlung wurde überschüssiges KOH mit Kohlensäure gefällt, der Weingeist weggekocht ohne Abfiltriren vom Kaliumcarbonat, und schliesslich, bevor der Weingeist gänzlich weggekocht war, etwas Wasser zugesetzt. Das Alkaloïd[1]) wurde dann fast weiss mit einzelnen braunen Tropfen ausgeschieden; dasselbe lieferte bei erneuter Behandlung mit Kalihydrat und Weingeist nicht weiteres Brom. Die von dem Alkaloïd abfiltrirte Flüssigkeit und das Auswaschwasser wurde in einer Platinschale eingetrocknet und der Rest schwach geglüht. Hierbei gingen nach Chinolin riechende Dämpfe weg, und es bildete sich

[1]) Dieses Alkaloïd habe ich noch nicht untersucht.

etwas Kohle. Nach Auslaugen mit Wasser wurde mit Silbernitrat in salpetersaurer Flüssigkeit gefällt. Das gebildete Silbersalz entsprach 0,4341 Grm. Brom = 58,1 %.

Das Resultat ist also 1,6 % zu niedrig. Eine in gleicher Weise mit dem entsprechenden Cinchonidindibromidbromhydratperbromid ausgeführte Bestimmung hatte dasselbe Ergebniss.

Beim Durcharbeiten mit überschüssigem Quecksilber und ein wenig Wasser in einem etwas erwärmten Mörser wurde das Perbromid entfärbt, und beim Auskochen mit Weingeist und darauf folgender Abkühlung ein schön krystallinisches Quecksilberdoppelsalz ausgeschieden, welchem die Formel $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 2\,HBr.HgBr_2$ zukommt.

1,0264 Grm. wurden in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche mit Wasser ausgerührt. Nach vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff wurde die Flasche bis zum folgenden Tag stehen gelassen und das Schwefelquecksilber abfiltrirt; diese Bestimmung ging aber leider verloren. Aus dem Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff theils durch schwache Erwärmung, theils schliesslich durch Zugabe von ein wenig Ferrisulfat weggeschafft. Das Alkaloïd nebst Eisen wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Das Filtrat wurde verdünnt und mit Silbernitrat in salpetersaurer Flüssigkeit gefällt.

Das gefällte Bromsilber entsprach 0,3314 Grm. Brom = 32,28 %.

Eine andere Portion gab bei derselben Behandlung, indem 0,9188 Grm. in Arbeit genommen wurden, 0,2165 Grm. HgS = 20,3 % Quecksilber.

	Gefunden [1]) in ($2\,HBr.HgBr_2$):	Berechnet für $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2\,HBr.HgBr_2$:
Br	32,28	31,85 %
Hg	20,3	19,92 „

Die Verbindung erschien unter dem Mikroskop als prismatische Nadeln.

Chinindibromid ($C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$).

Dieses Alkaloïd stellte ich aus dem Perbromid dar durch Reduktion des in Wasser ausgerührten Stoffes mit stark verdünntem Schwefligsäurewasser, welches nach und nach unter

[1]) Die Verbindung war zweimal aus Weingeist umkrystallisirt. Trotzdem scheint sie ein wenig überschüssiges $HgBr_2$ zu enthalten.

Schütteln in einer Flasche hinzugesetzt wurde. Die Lösung wurde mit Natron bezw. Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Derselbe stellte dann einen weissen, amorphen, zusammengeballten Körper dar. Bei 100° gab er noch etwas Wasser ab; so verloren 0,8688 Grm., welche über Schwefelsäure zu constantem Gewicht getrocknet waren, 0,0093 Grm. Bei 110° wurde dann nur 1 Mgrm., bei 130° 8 Mgrm. verloren; das Alkaloïd hatte aber bei dieser Temperatur eine Veränderung erlitten; es hatte eine gelblichgraue Farbe angenommen und wurde durch einige Tropfen starken Weingeistes blutroth gefärbt.

Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen. Das Alkaloïd war in Weingeist äusserst leicht löslich, aber in Aether und Chloroform schwer löslich. Dagegen löste es sich in Benzol ziemlich leicht auf, und die Lösung setzte beim Verdunsten warzenförmige Krystallaggregate ab. Diese bestanden indess nicht aus dem Alkaloïd selbst, sondern aus einer Verbindung von letzterem mit Benzol. An der Luft gaben sie nach und nach alles Benzol ab und liessen das Alkaloïd als weissen, amorphen Rest zurück. Das Alkaloïd giebt Thalleiochinreaction und fluorescirt blau mit Salpetersäure, Schwefelsäure und mehreren Sauerstoffsäuren. In diesen Eigenschaften stimmt es ganz mit Comstock's und Koenigs' Chinindibromid.

Comstock und Koenigs haben Chinindibromid[1]) und Cinchonindibromid dadurch dargestellt, dass sie Chininchlorhydrat bezw. Cinchonin in einer Mischung von 2 Theilen Chloroform und 1 Theil Weingeist auflösten und in Chloroform aufgelöstes Brom unter Abkühlen zufliessen liessen.

Bezüglich der Cinchonidinverbindung, mit welcher sie sich i. J. 1884 beschäftigten[2]), mehrere Jahre bevor sie (1892) die Chininverbindung untersuchten, führen sie an, dass sie auf 20 Grm. Cinchonin 21 Grm. Brom bezw. Br_4 pro Molekül des Alkaloïdes verbrauchten. „Die Lösung bleibt klar, nach Abdestilliren der grössten Menge des Chloroforms und Alkohols krystallisirt ein Salz aus."

Dem Alkaloïd, welches durch Fällung des umkrystallisirten

[1]) Ber. 25 (1892), 1550. [2]) Das. 17 (1884), 1995.

Bromhydrates mit Ammoniak gebildet wurde, geben sie die Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. Sie sehen also dasselbe, wohl mit Rücksicht auf die verwendeten 4 Atome Brom, für ein Substitutionsprodukt an. In dieser Beziehung ist jedoch zu bemerken, dass überschüssiges Brom auf den Weingeist wirken würde[1]), so dass man aus der verwendeten Menge davon keinen Schluss ziehen kann. Später, 1886[2]), sagen sie denn auch, dass, nachdem Zorn's[3]) und Skraup's[4]) Arbeiten gezeigt haben, dass sowohl Chinin als Cinchonin leicht aus den concentrirten Säuren ein Molekül HCl bezw. HBr aufnehmen, ohne dadurch ihre Eigenschaft als zweisäurige Basen zu verlieren, man auch annehmen müsste, dass diese Alkaloïde mit Brom Dibromadditionsprodukte bilden. Da die bei der Analyse gefundenen Zahlen ebenso gut zu der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ als zu $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ passen, nehmen sie erstere für die richtige an und nennen jetzt das Alkaloïd Cinchonindibromid, während sie es früher als Dibromcinchonin bezeichneten. Sie finden diese Formel bestätigt durch ihre Analysen der Derivate des Cinchonindibromids, indem die Ergebnisse derselben den aus der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ berechneten Zahlen näher kommen als den aus dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Molekül berechneten. Beispielsweise mag erwähnt sein, dass die Analyse des aus Cinchonidindibromid durch Zusatz von weingeistigem Kali gewonnenen Dihydrocinchonins, welches entweder $C_{19}H_{20}N_2O$ oder $C_{19}H_{18}N_2O$ sein muss, am besten zu der ersteren Formel passt. Dieses beweist jedoch gar nichts, wo es, wie es hier der Fall ist, sich darum handelt für ein Molekül, das gegen 300 wiegt, zwei Wasserstoffatome nachzuweisen. Mehr Bedeutung kommt wohl dem Umstande zu, dass nach der Angabe der Verfasser[5]) Cinchonindibromid oder die beiden Isomere α- und β-Cinchonindibromid, aus welchen jenes zu bestehen schien, im Gegensatze zum Cinchonin ein Molekül Bromwasserstoff nicht aufnehmen konnte.

---

[1]) Auf 20 Grm. Cinchonin verbrauchten sie 160 Grm. Weingeist, welche Menge die 10,5 Grm. Brom, um die es sich hier handelt, mit Leichtigkeit aufnehmen müsste.

[2]) Ber. 1886, S. 2854.

[3]) Dies. Journ. [2] 8, 279.

[4]) Ann. Chem. 201, 324. [5]) Ber. 1892, S. 1540.

Die doppelte Bindung des Cinchonins scheint demnach durch den Bromzusatz aufgehoben zu sein. Es ist jedoch für die Eigenschaft dieser Bromverbindungen des Chinins und Cinchonins als Additionsprodukte kein directer Beweis erbracht worden, und da die Zusammensetzung der vielen aus jenen abgeleiteten Derivate wiederum von dieser Frage abhängt, ist es um so wichtiger, Aufklärung darüber zu erhalten.

Ich habe mit dem bei 130° getrockneten Alkaloïd eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,6145 Grm gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 28,74 Ccm. Stickstoff = 0,03605 Grm. = 5,86 %.

Berechnet für $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$: 5,76 %.

Die Analyse des Perbromids hat im Uebrigen schon dargethan, dass das Alkaloïd desselben 2 Bromatome enthalten muss; denn die Berechnung für $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HBr.Br_2$ erfordert, dass das Alkaloïd 19,9 % Brom und 40,3 % Alkaloïdrest enthalte, während die Analysen 19,6 % bis 19,9 % Brom und 40,0 % bis 40,4 % Alkaloïdrest zeigen. Hiermit ist aber selbstverständlich noch nichts darüber gesagt, ob das Alkaloïd 22 oder 24 Wasserstoffatome enthalte, ob ein Substitutions- oder ein Additionsprodukt vorliege.

Um diese Frage zu beantworten, löste ich 1,425 Grm. Chininhydrat, welches 1,25 Grm. wasserfreiem Chinin entsprach,[1]) in starker Essigsäure auf, setzte etwas mehr als die berechnete Menge Bromwasserstoff hinzu und tröpfelte zu der ca. 50° warmen Auflösung nach und nach aus einer Bürette eine Auflösung von Brom in 50procent. Essigsäure. 10 Ccm. dieser Bromlösung wurden, nach Zusatz von Jodkalium, durch 68,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung entfärbt. Während dem wird das Brom stetig durch Umschütteln entfärbt, solange es zur Bildung des neuen Alkaloïds verbraucht wird, und dass Ueberschuss davon vorhanden ist, zeigt sich sogleich dadurch, dass die rothbraune Farbe des Perbromids zum Vorschein kommt. Als ich 13,0 Ccm. Bromlösung = 88,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. zugesetzt

[1]) Durch Wasserbestimmung wurden gefunden 87,7 %, durch Bestimmung des Chinins nach meiner Methode (Ber. d. Königl. Dänischen Ges. d. Wiss. 1889, S. 105) 87,98 %.

hatte, war die Mischung deutlich gefärbt. Ich verdünnte jetzt etwas mit Wasser, fügte Jodkaliumlösung bei und titrirte mit $Na_2S_2O_3$ zurück. Es wurden hiervon 11,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. verbraucht; — 88,4 ÷ 11,0 = 77,4 entsprechen 0,619 Grm. Brom, während das Verhältniss 1 Mol. Chinin — Br_2 für 1,25 Grm. Chinin 0,617 Grm. Brom ergiebt.

Dieser Versuch zeigt also, dass für je 1 Mol. Chinin 2 Atome Brom verbraucht werden, nicht aber 4. Es liesse sich vielleicht noch einwenden, dass hier in der mehr verdünnten Essigsäure etwa ein Monobromsubstitut von Chinin sich gebildet habe, welches ja auch 2 Bromatome erfordern würde. Dies kann aber nicht der Fall sein; denn bei einem anderen Versuche, welcher auf die gleiche Weise ausgeführt wurde, blos mit dem Unterschiede, dass ich schliesslich etwas mehr Brom zufügte, erhielt ich das gewöhnliche Perbromid, welches 2 Bromatome im Alkaloïd enthält, auskrystallisirt.

Ich nahm noch einen weiteren Versuch vor, bei welchem es sich herausstellen musste, ob ein Dibromadditionsprodukt oder ein Monobromsubstitutionsprodukt sich gebildet hatte. Zu 0,6786 Grm. Chinin wurden 10 Ccm. 96 procent. Essigsäure und 4 Ccm. einer Bromwasserstoffauflösung, welche nach gemachter Bestimmung 0,5072 Grm. Brom entsprachen, gesetzt. Danach tröpfelte ich aus der Bürette eine Auflösung von Brom in 50 procent. Essigsäure, von welcher 10 Ccm. 24,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ entsprachen, hinzu. Es wurden 15,5 Ccm. von dieser Bromlösung zugefügt, was ein kleiner Fehlbetrag ist, und die Flüssigkeit blieb mithin farblos. Jetzt verdünnte ich stark mit Wasser, fügte Salpetersäure bei und fällte mit Silbernitrat. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,525 % Brom. Es ist bei dem Versuche in Betracht zu ziehen, dass die Bromlösung ein wenig Bromwasserstoff enthält, welcher, wenngleich nur in sehr geringem Maasse, durch die Einwirkung auf die Essigsäure gebildet wird. Ich bestimmte diese Bromwasserstoffmenge durch Schütteln von 10 ccm. Bromlösung mit Quecksilber. Es musste kräftig geschüttelt werden, um das Abfiltriren des Merkurobromids zu ermöglichen. Das Filtrat wurde auf 100 Ccm. verdünnt. Hiervon wurden 10 Ccm. mit Schwefelwasserstoff auf

Quecksilber geprüft; da aber gar keine Reaction sich zeigte, konnte ich sicher sein, dass in der Auflösung keine Spur von Brom als $HgBr_2$ zugegen war, dass mithin der gesammte darin enthaltene Bromwasserstoff von dem vor Behandlung mit Quecksilber vorhandenen herrühren musste. Die 90 Ccm. enthielten 0,002 Grm. Brom (als HBr), so dass beim Versuche 0,0034 Grm. (nämlich für 15,5 Ccm. Bromauflösung) von den 0,525 Grm. in Abzug zu bringen sind. Diese Zahl ist also in 0,5216 Grm. zu berichtigen. Wenn diese Zahl, die als Bromwasserstoff zugesetzten 0,5072 Grm. um 14,4 Mgrm. übersteigt, so ist dies in der That ein Resultat, mit dem man wohl zufrieden sein kann, wenn man sich erinnert, dass das Alkaloïd selbst Brom an Salpetersäure und Silbernitrat abgiebt, und dieses findet, wie ich mich davon überzeugt habe, vorzüglich bei gleichzeitigem Zugegensein einer grossen Menge Essigsäure statt. In den 15,5 Ccm. der Lösung finden sich 0,3064 Grm. Brom. Wenn nun ein Monosubstitutionsprodukt gebildet wäre, so müsste die Hälfte des Broms in HBr umgebildet sein, und das gefällte Bromsilber müsste dann 0,5072 + 0,1532 Grm. Brom entsprechen, während dieses in Wirklichkeit nur um 0,0144 Grm., d. h. kaum $\frac{1}{10}$ von 0,1532, vermehrt ist. Hiermit ist bewiesen, dass das Alkaloïd ein Dibromadditionsprodukt von Chinin ist, und da es in allen seinen Eigenschaften mit Comstocks's und Koenigs's Chinindibromid übereinstimmt, so hat ihre hiermit übereinstimmende Ansicht über die Zusammensetzung eine Bestätigung erhalten.[1])

Chinindibromidnitrat ($C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HNO_3$).

Löst man das Alkaloïd in salzsäurehaltigem oder schwefelsäurehaltigem Wasser auf, so giebt die Auflösung mit Salpetersäure ein schönes, weisses krystallinisches Nitrat, welches in Wasser schwer löslich und in salpetersäurehaltigem Wasser noch schwerer löslich ist. Bei 3 Wochen langem Stehenlassen über Schwefelsäure verlor es nicht am Gewicht. Beim Um-

[1]) Dass hier Chinindibromid gebildet wurde, giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass das Filtrat des Bromsilbers beim Stehenlassen das schwer lösliche, leicht erkennbare Nitrat dieses Alkaloïds ausschied (siehe unten).

krystallisiren aus siedendem Wasser giebt es nicht Salpetersäure ab. Unter dem Mikroskope erschien es als kurze, anscheinend rhombische Prismen, oft zu Gruppen vereinigt, Krystallskelette zeigend.

I. 0,644 Grm., in Weingeist aufgelöst, verbrauchten 21,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natron, bevor Phenolphtaleïn roth gefärbt wurde. Dieses Ergebniss entspricht 0,1323 Grm. HNO_3. — Berechnet 0,133 Grm.

II. Auf 0,3495 Grm. des umkrystallisirten Salzes wurden 11,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ normales Natron = 0,0743 Grm. HNO_3 verbraucht. — Berechnet 0,0722 Grm.

Auf 0,9118 Grm. wurden 80 Ccm. 50 procent. Weingeistes gegossen und KJ und KJO_3 hinzugesetzt. Es schied sich so viel Jod aus, dass 14,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $N_2S_2O_3$ entfärbt wurden. Dieses passt zu der Thatsache, dass die Hälfte der Säuremenge reagirt hat, indem die Berechnung 14,9 Ccm. erfordert. Demnach liegt hier ein saures Salz vor.[1]) Comstock und Koenigs haben dieses Salz dargestellt,[2]) aber nicht seine Zusammensetzung bestimmt.

Dibromherapathit ($4C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.3H_2SO_4.2HJ.J_4$).

Diese Verbindung entspricht dem gewöhnlichen Herapathit, dessen Zusammensetzung von S. M. Jörgensen[3]) festgestellt wurde, und sie kann nach dem von ihm für den Herapathit gegebenen Verfahren dargestellt werden, nämlich durch Auflösung der berechneten Mengen der Bestandtheile in verdünntem, warmem Weingeist. Bei Abkühlung scheidet sich dann die Verbindung aus mit einem dem des Herapathits gleichen Aussehen, und unter dem Mikroskope nimmt man wahr, dass sie aus dünnen Blättern besteht, welche das Licht polarisiren und dem Herapathit vollkommen ähnlich sind.

Die Analyse führte ich nach den von S. M. Jörgensen[4]) gegebenen Methoden aus. Jedoch musste ich bei Bestimmung

---

[1]) Siehe weiter unten.
[2]) Ber. 25 (1892), S. 1550.
[3]) Dies. Journ. [2] 14 (1876), 213. [4]) Das.

von freierem Jod + Jodwasserstoff, wie gewöhnlich, vorher das Alkaloïd mit kohlensaurem Natron ausfällen.

Freieres Jod. 0,596 Grm. in Arbeit genommen. Hierzu verbraucht 7,93 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,1007 Grm. Jod = 16,9 %.

Freieres Jod und Jodwasserstoff (berechnet als Jod).

0,5861 Grm. gaben nach Behandlung mit schwefliger Säure u. s. w. Jodsilber, entsprechend 0,1505 Grm. Jod = 25,97 %.

0,8644 Grm. gaben 0,2018 Grm. $BaSO_4$ = 0,0848 Grm. H_2SO_4 = 9,81 %.

	Berechnet für $4(C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2).3H_2SO_4.2HJ.J_4$:	Gefunden:
Freieres Jod	16,96	16,9 %
Freieres Jod u. HJ (ber. auf J)	25,45	25,67 „
Schwefelsäure (H_2SO_4)	9,82	9,81 „.

Wird einer Lösung von Chinindibromid in Eisessigsäure die berechnete Menge Bromwasserstoff und dann nach und nach Brom zugefügt, so krystallisirt das Perbromid, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HBr.Br_2$ beim Stehenlassen aus. Bei Zugabe des ersten Tropfens Brom nimmt die Lösung sogleich eine rothbraune Farbe an.

Die wässerigen Auflösungen in der nothwendigen Menge Schwefelsäure oder Salzsäure geben mit Kaliumchromat ein gelbes, nicht krystallinisches Chromat. Mit Schwefelsäure bildet das Alkaloïd ein äusserst leicht lösliches krystallinisches Sulfat, welches ich nicht untersucht habe.

Beim Kochen mit weingeistigem Kali werden die 2 Bromatome als Bromwasserstoff abgespalten. 0,8597 Grm. bei 130° getrocknetes Alkaloïd wurden 8 Stunden lang mit der doppelten Menge ganz chlorfreiem Kalihydrat (Merck) und 50 Ccm. absolutem Alkohol gekocht. Ueberschüssiges Kali wurde mit Kohlensäure gefällt, abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Aus Filtrat + Waschflüssigkeit wurde der Weingeist nach Zugabe von Wasser verdampft. Das ausgeschiedene Alkaloïd wurde abfiltrirt und das Filtrat + die wässrige Auflösung des ausgeschiedenen Kaliumcarbonats zur Trockne eingedampft und geglüht. Der Rest wurde in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Der

Bromsilbergehalt entsprach 0,2758 Grm. Brom, was 32,08% ausmacht, während derselbe der Berechnung nach 33,06% betragen sollte. Da ich bei der Untersuchung des Perbromids selbst, nachdem das „freiere" Brom durch Ammoniak reducirt worden war, ebenfalls zu einem zu niedrigen Ergebniss gelangte — sonst durch dasselbe Verfahren —, möchte ich annehmen, dass eine Nebenwirkung stattfindet, wodurch ein kleiner Theil des Broms in anderer Weise umgebildet wird. Wahrscheinlich wird — wie dies beim Cinchonin geschieht[1]) — bei Behandlung mit weingeistigem Kali Dehydrochinin: $C_{20}H_{22}N_2O_2$, gebildet, nämlich:

$$C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 + 2KOH = C_{20}H_{22}N_2O_2 + 2KBr + 2H.OH.$$

Es ist jedoch Comstock und Koenigs nicht geglückt, dieses Alkaloïd darzustellen.[2])

Cinchonidindibromidbromhydratperbromid,

$(C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2)$.

Dieses stellte ich auf dieselbe Weise wie die Chininverbindung dar. Es schied sich sehr bald aus, nachdem der ca. 50° warmen Auflösung von Cinchonidin in Bromwasserstoff und Essigsäure die ganze Brommenge beigefügt war; es bildete dann einen gelben krystallinischen Niederschlag, und zwar in so reichlicher Menge, dass das Ganze erstarrte. Die Krystalle erschienen unter dem Mikroskope als mehr oder minder dünne und dann entsprechend mehr oder minder hellgelbe quadratische Blätter.

Zur Darstellung nahm ich (weil Cinchonidin = 294, 2HBr = 162 und Br_4 = 320) 10 Grm. Cinchonidin, 11 Grm. 50procent. Bromwasserstoff, 100 Grm. 96 procent. Eisessig und 11 Grm. Brom. Der Bromwasserstoff muss auch hier vor dem Brom zugesetzt werden. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach vollständiger Abkühlung gesammelt, die Mutterlauge abgesaugt und die Krystalle gut ausgewaschen, zuerst mit 96 procent. Essigsäure und nachher mit Aether. Danach wurden sie kurze Zeit an der Luft liegen gelassen und so getrocknet.

Freieres Brom wurde wie sonst bestimmt:

---

[1]) Ber. 19 (1886), 2856. [2]) Das. 25 (1892), 1551.

I. 0,5792 Grm. in Arbeit genommen. Verbraucht 14,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung = 0,1176 Grm. Brom = 20,3 %.

II. 0,5494 Grm. in Arbeit genommen. Hierzu verbraucht Schwefligsäurewasser etsprechend 14,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jodauflösung = 0,1152 Grm. Br = 20,9 %.

Freieres Brom und Bromwasserstoff (berechnet als Br) 0,739 Grm. in Arbeit genommen. Das gefällte Bromsilber entsprach 0,298 Grm. Br = 41,68 %

Die ganze Brommenge (nach Carius):

I. 0,1998 Grm. in Arbeit genommen. Das gefällte Bromsilber entsprach 0,1229 Grm. Br = 61,5 %.

II. 0,187 Grm. in Arbeit genommen. Das gefällte Bromsilber entsprach 0,1153 Grm. Br. = 61,65 %.

Stickstoffbestimmung. 0,9801 Grm. gaben 28,6 Ccm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Druck = 0,03587 Grm. N = 3,66 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$:	Gefunden:
Freieres Brom	20,62	20,3, 20,9 %
Freieres Brom und HBr	41,24	41,68 %
Gesammte Brommenge	62,01	61,5, 61,65 %
Stickstoff	3,61	3,66 %.

Trotz Beobachtung der S. 317 erwähnten Massregeln ist der bei der Bestimmung „I“ gefundene Gehalt an freierem Brom ein wenig zu niedrig, während umgekehrt die mit schwefliger Säure vorgenommene Bestimmung, wie dies leicht begreiflich ist (infolge von Oxydation) ein wenig zu hoch ausgefallen ist.

Bei der Bestimmung von Brom und Bromwasserstoff wurde das Alkaloïd auch hier mit kohlensaurem Natron ausgefällt und im Filtrate das Brom bestimmt.

Die Verbindung verliert Brom beim Liegenlassen in freier Luft. In 9 Tagen verloren 0,5809 Grm. 7,5 Mgrm.; nach Verlauf von mehreren Monaten aber war die ganze Brommenge weggegangen, und das weisse Bromhydrat blieb zurück. Ueber Schwefelsäure verloren 0,691 Grm. in 10 Tagen 7,7 Mgrm. Das Brom ist hier offenbar loser gebunden, als in der Chininverbindung (siehe S. 323). Beim Stehenlassen mit Wasser geht die Verbindung nach und nach theilweise in Lösung, indem das freiere Brom in Bromwasserstoff übergeht; jedoch geschieht

dies langsamer als bei der Chininverbindung. Ein brauner Niederschlag bildete sich hier nicht.

Bei Behandlung mit Ammoniakwasser verhält dieses Perbromid sich gänzlich wie Chinindibromidperbromid (siehe S. 324), und das Gleiche ist bei arseniger Säure, Zinnchlorür, schwefliger Säure, Ferrosalzen, Jodkalium u. a. der Fall.

Beim Kochen mit weingeistigem Kali spaltet sich Bromwasserstoff ab. Eine Bestimmung wurde auf eben dieselbe Weise wie die S. 325 für die Chininverbindung beschriebene ausgeführt. Die in Arbeit genommenen 1,1322 Grm. Perbromid gaben 0,6742 Grm. Brom; des Weiteren wurden bei wiederholter Bshandlung mit weingeistigem Kali 0,005 Grm. Brom gefunden; im Ganzen 0,6792 Grm. = 59,9 %. Auch hier ist die Zahl eine zu niedrige (vergl. S. 333). Das bei dem Vorgange gebildete Alkaloïd war krystallinisch; ich werde in einer späteren Abhandlung auf dasselbe näher zurückkommen.

Bei Behandlung mit Quecksilber (Befeuchten mit Wasser und Ausreiben im warmen Mörser, so dass das Ganze eine teigige Masse bildete) und bei nachfolgendem Auskochen mit Weingeist krystallisirte eine Verbindung von der Formel

$$C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.HgBr_2 + Aq?$$

aus.

1,1575 Grm. lufttrocknen Stoffes verloren bei 100° 0,03 Grm., was 25,2 Grm. Wasser pro Grm.-Mol. giebt. Der bei 100° getrocknete Stoff, welcher also 1,1275 Grm. wog, wurde analysirt. Es wurde in geschlossener Flasche Wasser aufgegossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das gebildete HgS wog 0,2777 Grm., was 0,2394 Grm. Hg = 20,68 % entspricht.

Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch vorsichtiges Abdampfen wurde das Alkaloïd mit kohlensaurem Natron gefällt; es wog 0,4918 Grm. Werden hierzu 0,015 Grm. addirt — die Gewichtmenge, welche das Wasser, gemäss der für das Alkaloïd bekannten Löslichkeit, aufnehmen kann (siehe S. 338) —, so erhalten wir 0,5068 Grm. = 44,95 % Alkaloïd. Die berechnete Menge beziffert sich auf 46,5 %; das Alkaloïd ist aber möglicherweise leichter löslich in kohlensaurer Natronlösung als in Wasser. Auch spaltet sich bei der behufs Entfernung des Schwefelwasserstoffes vorgenommenen

Erwärmung ein wenig HBr ab[1]), daher der Alkaloïdgehalt zu niedrig, der Bromgehalt zu hoch ausfallen muss. — In dem Filtrate wurde das Bromsilber gefällt; es wog so viel, wie 0,3786 Grm. Brom = 33,5% entspricht. Diese Zahl ist eine zu hohe, was dazu passt, dass das Filtrat der Alkaloïdfällung noch etwas von der bromhaltigen Base, welche bei Erwärmung mit Salpetersäure und Silbernitrat Brom abgiebt (siehe S. 319), enthalten hat.

	Berechnet für die Verbindung $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2Hg$:	Gefunden:
Quecksilber	20,5	20,68 %
Brom und HBr	32,8	33,5 „
Alkaloïd	46,5	44,95 „.

Unter dem Mikroskope bestand es aus schönen Nadelbüscheln.

Cinchonidindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O$).

Dieses Alkaloïd gewann ich ebenso wie die entsprechende Chininverbindung bei Behandlung des Perbromids mit schwefliger Säure. Beim Schütteln in geschlossener Flasche löste das letztere sich leicht auf, ohne dass überschüssige schweflige Säure nöthig war. Die Auflösung wurde danach in der Kälte mit überschüssigem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde beim Stehenlassen krystallinisch, liess sich dann leicht auswaschen und wurde durch nachfolgende Auflösung in siedendem Weingeist umkrystallisirt, aus welchem er auf Zusatz von den gleichen Menge Wasser sich schön krystallinisch ausschied. Das so gereinigte Alkaloïd erschien unter dem Mikroskop als dünne sechsseitige Tafeln oder rhombische (etwa monokline) Blätter.

Die Krystalle — sowohl die aus Wasser als die aus Weingeist ausgeschiedenen — waren wasserfrei. Ebenso wie für die Chininverbindung liess der Schmelzpunkt sich nicht bestimmen. Bei ca. 150° nahm der Stoff, wohl unter Destruction, braune Farbe an und schien danach um 180° zu schmelzen.

[1]) Comstock und Koenigs fanden, dass Chinindibromid durch Trocknen auf 100° derart verändert wurde, dass es jetzt HBr an Wasser abgab. Beim Erwärmen mit HNO_3 und $AgNO_3$ wurde AgBr gefällt. Ber. 17 (1884), 1996.

Das Alkaloïd war ziemlich leicht löslich in Weingeist, beinahe unlöslich in Aether und unlöslich in Wasser. 1 Theil löste sich in ungefähr 20000 Theilen Wasser auf. Mit verdünnter Schwefelsäure fluorescirte es nicht. Mit Bromwasser und Ammoniak gab es keine Thalleiochinreaction.

Die Aequivalentzahl wurde nach der Seite 315 (unten) erwähnten Methode bestimmt, welche darauf beruht, dass Alkaloïde, welche durch überschüssige Säure in verdünntem Weingeist aufgelöst sind, die ein Aequivalent für je ein Alkaloïdmolekül übersteigende Säuremenge an Jodkalium und jodsaures Kali abgeben.

Es wurden 0,714 Grm. in Arbeit genommen. Zugegeben 20 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4, 30 Ccm. Wasser und 50 Ccm. Weingeist. Bei Rücktitrirung verbraucht: 4,45 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung —: 20,0 ÷ 4,45 = 15,55 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Säure zur Sättigung des Alkaloïds verbraucht. Die Aequivalentzahl des letzteren ergiebt sich also folgendermassen:

$$\frac{15,55}{0,714} = \frac{10,000}{x}; \; x = 459.$$

Die Molekülzahl für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ ist 454.

Hiermit stimmte denn auch die Stickstoffbestimmung. 0,6015 Grm. wurden in Arbeit genommen, gefunden 30,34 Ccm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Druck = 0,03806 Grm. N = 6,32 %. — Berechnet 6,16 % für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

Dass die Verbindung ein Additionsprodukt und nicht ein Substitutionsprodukt ist, stellte sich heraus bei demselben Verfahren wie dem oben bei der Chininverbindung beschriebenen. 0,6365 Grm. Cinchonidin wurden in der berechneten Menge Bromwasserstoff und in Essigsäure aufgelöst. Der Lösung liess ich aus einer Bürette eine Lösung von Brom in 50 procent. Essigsäure zufliessen. 10 Ccm. der Bromauflösung entsprachen bei Titrirung mit Jodkalium 29,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung. Nachdem ich 18 Ccm. derselben langsam, unter Umschütteln, beigefügt hatte, erschien die Lösung deutlich gefärbt, und als ich jetzt, nach Zusatz von Jodkalium und nach Verdünnung, $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung beigegeben hatte, wurden hiervon 11,6 Ccm. verbraucht.

$53{,}8 \div 11{,}6 = 42{,}2$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Nach Berechnung werden 2 Atome Brom pro Molekül Cinchonidin auf 0,6365 Grm. des letzteren eine 43,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ entsprechende Menge ausmachen. Hieraus folgt, dass entweder ein Dibromadditions- oder ein Monobromsubstitutionsprodukt vorliegen muss; dass aber Ersteres und nicht Letzteres der Fall ist, bewies ich durch einen ähnlichen Versuch wie den bei Chinindibromid erwähnten.

1,0182 Grm. Cinchonidin wurden in 10 Grm. Eisessigsäure gelöst und mit 5 Ccm. Bromwasserstoff, entsprechend 0,634 Grm. Brom, versetzt. Danach wurden unter Umschütteln 27 Ccm. einer Lösung von 0,5335 Grm. Brom in 50% Essigsäure hinzugetröpfelt. Die Lösung, welche farblos blieb, wurde mit Wasser stark verdünnt und mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Das gefällte Bromsilber entsprach 0,675 Grm. Brom. Hiervon sind (siehe S. 330) 6 Mgrm. in Abzug zu bringen, so dass die Zahl 0,669 herauskommt.

Der Gehalt an Bromwasserstoff ist demnach um 0,035 Grm. vermehrt worden; wenn aber ein Monobromsubstitutionsprodukt vorgelegen hätte, so müsste er um die Hälfte von 0,5335 Grm., um 0,2667 Grm., vermehrt sein. Die Zusammensetzung des Alkaloïds ist also $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

Diese Verbindung wurde bisher nicht in der chemischen Literatur erwähnt; dagegen hat Skalweit[1]) ein vermeintliches Substitutionsprodukt von der Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ beschrieben.

Dieses stellte er dadurch dar, dass er fein pulverisirtes Cinchonidin in Schwefelkohlenstoff brachte und nach und nach Brom hinzusetzte. Er erhielt dann einen gelben (!), krystallinischen, in Weingeist leicht löslichen Niederschlag; und nach allmählichem Wegkochen des Weingeistes und Zugabe von Wasser schieden sich weisse, glänzende Krystalle von der Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2\,HBr_2.2\,Aq.$ aus (Skalweit setzt $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, da seine Abhandlung i. J. 1874 geschrieben wurde). Dass das Skalweit'sche Alkaloïd ein Substitutionsprodukt war, schien also daraus hervorzugehen, dass er durch Zusatz von Brom zu dem Alkaloïd selbst 2 Mol. Bromwasserstoff gebildet erhielt.

[1]) Ann. Chem. 172, 103.

Hiermit hat es aber eine eigene Bewandtniss. Den Bromwasserstoff hat er nämlich nicht durch den Bromzusatz gebildet erhalten; denn die gelbe Verbindung, welche, wie von ihm erwähnt, bei Behandlung des Cinchonidins in Schwefelkohlenstoff mit Brom sich ausscheidet, ist ein Superbromid von der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.Br_2$, in welchem die 2 Bromatome lose gebunden sind, der Verbindung Farbe ertheilen und, ebenso wie „freieres Brom" in den übrigen Perbromiden, aus Jodkalium in weingeistiger Flüssigkeit Jod freimachen. Ich habe mich davon überzeugt durch Darstellung der Verbindung nach Skalweit's Angabe und darauffolgende Auflösung derselben in jodkaliumhaltigem 50 procent. Weingeist. Es scheidet sich eine der angegebenen Formel entsprechende Jodmenge aus; wenn aber jetzt Phenolphtaleïn und $\frac{1}{10}$ norm. Natron zugesetzt werden, wird die Flüssigkeit fast sogleich geröthet. Sie enthält somit jedenfalls nur eine äusserst geringe Menge Bromwasserstoff.

0,7327 Grm. wurden in Arbeit genommen. Hierzu verbraucht 23,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung = 0,1888 Grm. Brom = 25,7 %.

Bei der nachfolgenden Titrirung mit Phenolphtaleïn und Natron wurden 1,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. NaOH verbraucht.

Der berechnete procentische Gehalt des erwähnten Moleküls an Br beträgt 26,05.

Wenn die Titrirung mit Phenolphtaleïn und Natron zuverlässig ist, so liegt bloss eine unbedeutende Menge Bromwasserstoff vor; am wahrscheinlichsten ist es aber, dass sogar diese Spur durch den analytischen Versuch selbst gebildet wurde, durch die Einwirkung des Broms auf den Weingeist, bevor ersterem Zeit gewährt werden konnte, sich mit Jodkalium umzusetzen. Der Bromwasserstoff, welchen Skalweit erhielt (2 Mol.), rührt von dem freieren Brom des gelben Perbromids her, welches mit Weingeist und Wasser natürlich reducirt wird. Wenn aber durch den Bromzusatz kein Bromwasserstoff gebildet wurde, so muss ein Additions- und nicht ein Substitutionsprodukt vorliegen. Das in Beilstein's Handbuch und mehreren anderen erwähnte Dibromcinchonidin existirt also nicht. — Inwieweit Skalweit's Base mit der von mir

dargestellten identisch ist, kann ich noch nicht mit Bestimmtheit sagen.

Das Superbromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.Br_2$, war unzweifelhaft krystallinisch; die Krystalle waren aber sehr klein. Es scheint demnach in der That, dass ein solches Perbromid ohne Bromwasserstoff existirt. H. R. Bauer[1]) hat zwei Ueberjodide aus Chinin dargestellt durch Zusammenreiben desselben mit Jod. Sie enthalten seiner Angabe nach keinen Jodwasserstoff und entsprechen insoweit der hier in Rede stehenden Verbindung. Er giebt ihnen die Formeln „4 Chinin.3 J_2" bezw. „4 Chinin.5 J". Es erhellt aber nicht aus seiner Abhandlung, ob das als Jodsilber bestimmte Jod ausschliesslich als „freieres Jod" zugegen ist.

Da Cinchonidindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O$) also nicht früher erwähnt worden ist, so habe ich einige seiner Salze mit den wichtigeren anorganischen Säuren dargestellt und ihre Zusammensetzung bestimmt.

Cinchonidindibromidchlorhydrat ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.2H_2O$).

Bei Auflösung des Alkaloïds in warmer verdünnter Salzsäure wurde dieses Salz nach Abkühlung in schönen nadelförmigen Krystallen ausgeschieden.

Bei 110° verlor das lufttrockne Salz 6,45 % Wasser, nämlich 0,9444 Grm. gaben 0,061 Grm. ab.

Das bei 110° getrocknete Salz wurde in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt. Das Alkaloïd wurde ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Es betrug 0,759 Grm.[2]) = 80,3 %.

Dem Filtrat und Auswaschwasser wurden Salpetersäure und Silbernitrat zugesetzt. Das gefällte Chlorsilber entsprach 0,1227 Grm. Chlorwasserstoff = 12,99 %.

	Berechnet für das wasserhaltige Salz:	Gefunden:
Wasser	6,39	6,45 %
Chlorwasserstoff	12,96	12,99 „
Alkaloïd	80,64	80,3 „.

[1]) Arch. Pharm. 205, 294.

[2]) Eine Correction für die Löslichkeit des Alkaloïds wurde nicht berechnet.

Das Salz war in Wasser leicht löslich. Unter dem Mikroskop erschien es in prismatischen Nadeln.

Cinchonidindibromidbromhydrat
($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.2H_2O$).

Wurde, ebenso wie das Chlorhydrat, durch Auflösung des Alkaloïds in der Säure gebildet und schied sich bei Abkühlung der Auflösung schön krystallinisch aus.

Bei 110° getrocknet, gaben 1,2417 Grm. 0,0687 Grm. Wasser ab, = 5,53 %.

Das bei 110° getrocknete Salz löste sich in Wasser auf und gab bei Fällung mit kohlensaurem Natron 0,8592 Grm. Alkaloïd = 69,2 %.[1])

In dem Filtrate wurde Bromsilber, entsprechend 0,808 Grm. HBr = 24,84 % gefällt.

	Berechnet für das wasserhaltige Salz:	Gefunden:
Wasser	5,52	5,53 %
Bromwasserstoff	24,84	24,84 „
Alkaloïd	69,64	69,2 „.

Das Salz war in Wasser ziemlich leicht löslich. Unter dem Mikroskop erschien es in prismatischen Nadeln.

Cinchonidindibromidsulfat
($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.H_2SO_4).(6H_2O$?).

Dieses Salz stellte ich durch Auflösung des Alkaloïdes in normaler Schwefelsäure, nach dem Verhältniss 4,5 Grm. des Alkaloïds auf je 20 Ccm. normaler Schwefelsäure, dar. Nachdem die Auflösung durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt war, schied sich bei Abkühlung und Stehenlassen das Salz in grossen, kugelrunden, weissen Krystallgruppen aus, welche aus äusserst feinen Nadeln bestanden. Bei weiterem Stehenlassen erstarrte das Ganze zu einem Krystallkuchen, welcher, nachdem die Mutterlauge abgepresst war, aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Trocknen an der Luft verwitterten die Krystalle stark und bildeten im Laufe eines Tages eine hornartige Masse. Beim Stehenlassen an feuchter Luft unter einer Glasglocke, welche

[1]) Ebenfalls ohne Correction.

am Boden (der fast ganz von einer Schale mit Wasser eingenommen war) offen war, zogen 3,0385 Grm. wieder 0,190 Grm. Wasser an, nahmen aber danach nicht weiter an Gewicht zu. Bereits nach 2stündigem Stehenlassen an gewöhnlicher Luft hatte das Salz wieder 3,02% Wasser verloren; und bei 110° verlor es im Ganzen 16,36%, was zufälligerweise zu der 6 Mol. Wasser entsprechenden Zahl genau passt.

In 1,310 Grm. des bei 110° getrockneten wasserfreien Salzes fand ich 0,5667 Grm. $BaSO_4$ = 0,2384 Grm. H_2SO_4 = 18,2 %. — Berechnet 17,75 %.

Cinchonidindibromidnitrat ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$).

Wurde durch Auflösung des Alkaloïds in warmer verdünnter Salpetersäure dargestellt. Bei Abkühlung krystallisirte das Salz in weissen, glänzenden Krystallen aus. 0,893 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° 3,5% Wasser. Dieses passt am besten zu 1 Wassermolekül, welches einen Verlust von 3,01% ergeben würde.

Das wasserfreie Salz wurde in verdünntem Weingeist aufgelöst, und dann wurde, nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn, mit $\frac{1}{10}$ norm. Natron titrirt. Hiervon wurden 29,14 Ccm. verbraucht, was 21,3% HNO_3 im wasserfreien Salze entspricht. Berechnet 21,72%.

Das Salz war ziemlich schwer löslich. Es erschien unter dem Mikroskop in rhombischen Tafeln oder rhombischen stark abgestumpften Pyramiden.

Das Filtrat dieses Salzes schied auf Zusatz von mehr Salpetersäure weisse Krystallgruppen aus, welche unter dem Mikroskop als feine, bündelweise geordnete Nadeln auftraten. Dieses Salz hatte die nämliche Zusammensetzung wie das vorige, indem der wasserfreie Stoff 21,38% HNO_3 enthielt. Beim Liegenlassen gingen die Krystalle in die oben beschriebene Form über. Möglicherweise hat dieses Salz frisch ausgeschieden mehr Krystallwasser enthalten, als das erstere; denn nach dem Trocknen an der Luft verlor es 4,6% Wasser.

Cinchonindibromidbromhydratperbromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$).

Diese Verbindung wird in derselben Weise wie das Cinchonidindibromidperbromid dargestellt, und die Bestandtheile werden in gleichen Verhältnissen genommen. Der Bromwasserstoff muss vor dem Brom zugesetzt werden; die Eisessigsäure muss möglichst stark sein. Während die Cinchonidinverbindung leicht in krystallinischer Form erhalten wurde, scheidet dieses Perbromid sich als eine halbflüssige, gelbbraune Masse aus, welche erst nach und nach sehr langsam, beim Stehenlassen unter der Fällungsflüssigkeit, in krystallinische Form übergeht. Je nach der in Arbeit genommenen Menge dauert diese Umbildung kürzere oder längere Zeit. Wenn 10 Grm. Cinchonin in Arbeit genommen und 96 procent. Essigsäure verwendet wurde, so dauerte es sogar mehrere Monate, bis alles krystallinisch geworden war. Mit 99 procent. Säure ging es rascher, und eine halb so grosse Portion — mit einer Säure von der letztgenannten Stärke — war nach 14 Tagen umgebildet. Die Verbindung tritt dann theils als eine ziemlich harte, an der Oberfläche warzig-krystallinische Masse von gelber bis gelbrother Farbe, theils als ein gelbes, krystallinisches Pulver hervor. Unter dem Mikroskope erscheint die harte Masse in Gruppen von zusammengewachsenen, anscheinend rhombischen Krystallen, das gelbe Pulver als hellgelbe, äusserst kleine, prismatische Nadeln. Nachdem die Verbindung so bei langem Stehenlassen unter der Flüssigkeit krystallinisch geworden war, wurde sie durch Absaugen, zuerst mit Eisessig und nachher mit Aether, ausgewaschen. Sodann wurde sie möglichst schnell an der Luft getrocknet.

Die Ausbeute kommt der berechneten nahe.

Freieres Brom wurde bestimmt theils durch Titriren mit $Na_2S_2O_3$, theils durch SO_2.[1])

I. 0,6267 Grm. in Arbeit genommen. Beim Titriren verwendet 15,15 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung = 0,1212 Grm. Brom = 19,34 %.

II. 0,7302 Grm. in Arbeit genommen. Beim Titriren verwendet 17,72 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung = 0,1418 Grm. Brom = 19,4 %.

---

[1]) Siehe S. 319.

III. 0,6144 Grm. in Arbeit genommen. Hierzu verwendet so viel Schwefligsäurewasser, wie 15,61 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jodauflösung = 0,1248 Grm. Brom = 20,3 % entsprach.

IV. 0,6221 Grm. in Arbeit genommen. Hierzu verwendet SO_2, entsprechend 15,95 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jodauflösung = 0,1276 Grm. Brom = 20,5 %.

Freieres Brom und Bromwasserstoff. 0,6718 Grm. gaben Bromsilber, entsprechend 0,2747 Grm. Brom = 40,89 %.

Der gesammte Bromgehalt (nach Carius' Methode): 0,224 Grm. gaben Bromsilber, entsprechend 0,1375 Grm. Brom = 61,37 %.

Stickstoff. 1,0582 Grm. gaben 31,9 Ccm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Druck = 0,040 Grm. = 3,78 %.

Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$:		Gefunden:			
20,62 %	Brom	19,3 %	mit $Na_2S_2O_3$	20,3 %	mit SO_2
		19,4 „		20,5 „	
41,24 „	Brom u. Bromwasserstoff	40,89 %			
62,01 „	Gesammter Bromgehalt	61,37 „			
3,61 „	Stickstoff	3,78 „.			

Wenn die Verbindung 2 Atome Brom im Alkaloïd und ferner 2 Mol. Bromwasserstoff enthält, so muss sie, der Bestimmung des genannten Bromgehaltes nach, 61,37—41,24 = 20,13 % freieres Brom und, der Bestimmung von freierem Brom + Bromwasserstoff zufolge, 40,89—20,62 = 20,27 % davon enthalten. Es fehlt dann ein wenig „freieres Brom", wie dies wohl auch zu erwarten war, da es so besonders lose gebunden ist. Wenn indessen beim Titriren mit Natriumthiosulfat um 1,2 % zu wenig gefunden wurde — d. h. 0,8 % weniger, als was die eben erwähnten Rechnungen ergeben würden, so muss dieses auf dem S. 317 erwähnten, durch die Einwirkung des Broms auf den Weingeist bewirkten Fehler beruhen. Die beim Titriren mit schwefliger Säure gefundenen Zahlen passen — wenn in Betracht gezogen wird, dass diese Methode eher zu hohe als zu niedrige Resultate gibt — gut zu den bei der Subtraction erhaltenen 20,13 bezw. 20,27 %.

Beim Liegenlassen an der Luft giebt die Verbindung Brom in weit bedeutenderem Maasse ab, als die entsprechenden Chinin- und Cinchonidin-Perbromide. 0,412 Grm. verloren in 9 Tagen 48 Mgrm., während, wie S. 335 angegeben, die gleiche

Menge der Cinchonidinverbindung in diesem Zeitraume nur etwas über 5 Mgrm. verlor, die Chininverbindung noch weniger (siehe S. 323). Nach längerem Liegenlassen geht alles (freiere) Brom weg, und es hinterbleibt das weisse bromwasserstoffsaure Salz. Auch beim Stehenlassen unter Wasser giebt die Verbindung nach und nach an dasselbe Brom ab, unter Bildung von Bromwasserstoff. Gegenüber Ammoniak, Jodkalium, schwefliger Säure, arseniger Säure u. s. w. verhält sich die Verbindung wie die beiden anderen Superbromide.

Mit Quecksilber bildet sie eine den beiden früher erwähnten entsprechende Verbindung. Diese Verbindung — welche ich in derselben Weise wie jene darstellte, d. h. durch Ausreiben mit Wasser im warmen Mörser und nachfolgendes Auskochen mit Weingeist u. s. w. — stellte einen weissen, krystallinischen Körper dar, welcher unter dem Mikroskope als aus sehr langen, prismatischen Nadeln bestehend sich erwies.

Die Verbindung hatte die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.HgBr_2$. 1,395 Grm. gaben 0,3345 Grm. HgS = 0,2883 Grm. Hg = 20,66 % Hg. Im Filtrate wurde in der S. 336 angegebenen Weise Bromsilber, entsprechend 0,4662 Grm. Brom = 33,4 % gefunden. Nach der Berechnung für die angegebene Formel sollte der Gehalt an Hg 20,5 %, der an Br 32,8 % betragen. Der Bromgehalt ist also auch hier, gleichwie für die Cinchonidinverbindung, zu hoch gefunden.

Cinchonindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O$).

Wurde wie Chinin- und Cinchonindibromid durch Reduction des Perbromids mit verdünntem Schwefligsäurewasser und Fällung mit Natron dargestellt. Es wurde beim Stehenlassen bald krystallinisch und wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope als Gruppen von nadelförmigen Krystallen bezw. als zugespitzte, anscheinend rhombische Platten erscheint. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, in Weingeist löslich. Die Krystalle sind wasserfrei; ihr Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen. In verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure bekommt man eine schwach fluorescirende Auflösung. Dieselben geben keine Thalleiochinreaction.

Die Aequivalentzahl bestimmte ich in gleicher Weise wie die des Cinchonidindibromids (siehe S. 338):

0,772 Grm. wurden in 25 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 und verdünntem Weingeist aufgelöst. Nach Zusatz von KJ und KJO_3 wurden zur Titrirung des ausgeschiedenen Jods 7,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Auflösung verbraucht: 25 – 7,7 = 17,3 Ccm. sind also durch das Alkaloïd gebunden. Hieraus wird die Aequivalentzahl (das Molekül) zu 446 berechnet, indem $\frac{17,3}{0,772} = \frac{10,000}{x}$; x = 446. Die für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ berechnete Zahl ist 454.

Die Stickstoffbestimmung passt hierzu: 0,6555 Grm. gaben 31,5 Ccm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Druck = 0,03975 Grm. = 6.07 %. Berechnet 6,16 %.

Im Uebrigen geht die Zusammensetzung des Alkaloïds aus der Analyse des Perbromids hervor (vgl. S. 329). Dass es ebenso wie Chinin- und Cinchonidindibromid ein Dibromadditionsprodukt ist, wurde in derselben Weise bewiesen wie bei diesen Verbindungen.

Ich löste 0,7917 Grm. Cinchonin in starker Essigsäure und Bromwasserstoff auf. Es wurden 30 Ccm. einer Bromauflösung in 50 procent. Essigsäure hinzugesetzt. Diese 30 Ccm. enthielten so viel Brom, wie 51,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ entspricht (bei jodometrischer Bestimmung). Bei Rücktitrirung wurden 0,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ verwendet. — 51,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Flüssigkeit entsprechen demnach der von dem Alkaloïd verbrauchten Brommenge, welche 0,408 Grm. betragen muss, während die Berechnung für 2 Atome Brom auf 1 Mol. Cinchonin[1]) 0,430 Grm. Brom für die in Arbeit gerommene Stoffmenge giebt. Zwei weitere, auf dieselbe Weise ausgeführte Versuche ergaben das nämliche, etwas zu niedrige Resultat, dieses kommt jedoch dem berechneten so nahe, dass bezüglich der 2 Atome wohl kein Zweifel sein kann.

Ferner wurde eine directe Bestimmung des Bromwasserstoffes in einer Portion vorgenommen, welche mit unterschüssigem Brom versetzt war, so dass die Lösung farblos war (siehe S. 330). Es haftet diesem Versuche der nämliche Fehler an wie den entsprechenden für die beiden anderen Alkaloïde ausgeführten, und es fand deshalb auch hier eine Vermehrung der Brom-

[1]) Das Cinchonin war von Merck bezogen (cinchotinfrei).

wasserstoffmenge statt, aber doch nicht mehr, als man nach der Einwirkung der Säuren auf das Alkaloïd selbst in der silbernitrathaltigen Lösung zu erwarten hatte.

Es wurden 1,0182 Grm. Cinchonin in ein wenig starker Essigsäure aufgelöst und mit 1. 0,634 Grm. Bromwasserstoff sowie 2. von einer Bromlösung in 50 procent. Essigsäure soviel versetzt, wie 0,5176 Grm. Brom enthielt. Bei Fällung mit Silbernitrat erhielt ich soviel Bromsilber, wie 0,6755 Grm. Bromwasserstoff entspricht. Hiervon sind 0,006 Grm. in Abzug zu bringen (siehe S. 330). Die Differenz wird 0,6695 Grm. Der Bromwasserstoffgehalt ist also um 0,0355 Grm. vermehrt worden, während er, wenn hier eine Substitution vor sich gegangen wäre, um 0,2588 Grm. (die Hälfte der hinzugesetzten 0,5176 Grm.) vermehrt sein müsste.

Trotzdem das von Comstock und Koenigs dargestellte Dibromcinchonin, oder, wie sie dasselbe später nennen, Cinchonindibromid, nur sehr unvollständig beschrieben wurde (sie geben an, dass es ein schwer lösliches Nitrat bilde, dessen Zusammensetzung sie nicht anführen), möchte ich doch annehmen, dass dieses Alkaloïd es ist, welches ich hier gebildet erhalten habe. Bei Behandlung mit weingeistigem Kali erhielten sie nämlich ein Alkaloïd, Dehydrocinchonin, welches bei 202° bis 203° schmolz. Bei der gleichen Behandlung des hier erwähnten Alkaloïdes erhielt ich ein in langen Nadeln bezw. langen, anscheinend rhombischen Platten krystallisirendes Alkaloïd[1]), welches bei eben derselben Temperatur schmolz. Demzufolge muss die Zusammensetzung von Comstock's und Koenigs' Alkaloïd $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, die von Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_2O$ und nicht $C_{19}H_{18}N_2O$ sein, u. s. w.

Cinchonindibromidbromhydrat ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr$).

Bei Auflösung des Alkaloïdes in warmem Bromwasserstoff krystallisirte bei Abkühlung ein Bromhydrat aus, welches unter dem Mikroskope als farblose, rhombische Tafeln erschien. Dieselben verloren bei 110° nicht an Gewicht und waren somit wasserfrei.

---

[1]) C. und K. geben an, dass dasselbe in Nadeln krystallisire. Ber. 17 (1884), 1995.

1,2865 Grm. wurden in Wasser gelöst und gaben mit kohlensaurem Natron 0,9612 Grm. Alkaloïd = 73,6 %.

Das Filtrat wurde mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ gefällt. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,3336 Grm. Brom = 25,93 %.

	Berechnet für $C_{10}H_{22}Br_2N_2O.2HBr$:	Gefunden:
Brom (als HBr)	25,97	25,93 %
Alkaloïd	73,7	73,6 „ .

Während man früher alle Alkaloïde gemeiniglich als einsäurige Basen betrachtete, sieht man die Chinaalkaloïde nunmehr öfters als zweisäurig beschrieben, so beispielsweise von E. Léger: „Les alcaloïdes des Quinquinas“ (Paris 1896) und ebenfalls in Guareschi's Handbuch (verdeutscht durch Kunz-Krause: „Einführung in das Studium der Alkaloïde“). Im Gegensatze hierzu hat de Vrij[1]) behauptet, dass sie einsäurig seien. Da sämmtliche in der gegenwärtigen Abhandlung beschriebene Salze 2 Aepuivalente Säure auf je 1 Mol. Alkaloïd enthalten, scheint ihre Zusammensetzung unstreitig darauf hinzudeuten, dass diese Alkaloïde zweisäurig sind. Ich habe schon früher[2]) erwähnt, dass eine Auflösung von Jodkalium und jodsaurem Kali dazu benutzt werden kann, in wässrigen Lösungen eine Spaltung eines Salzes (die untersuchten Salze waren Sulfate) unter Bildung von freier Säure nachzuweisen[3]), indem die Säure mit diesen beiden Salzen, wie bekannt, Jod ausscheidet. So färben die sauren schwefelsauren Alkalien die Auflösung stark, die normalen färben sie dagegen nicht. Setzt man einen Ueberschuss der genannten Salze zu einer Lösung der sauren Sulfate und titrirt das ausgeschiedene Jod, so bemerkt man, dass genau die Hälfte der Säure reagirt hat, und die Endreaction tritt sehr scharf hervor. Aber auch einige normale Sulfate — wie z. B. Alaun — machen Jod auf diese Weise frei, im Gegensatze zu anderen sauer reagirenden wie Zinksulfat, indem jenes Sulfat in wässriger Lösung in ein

[1]) Pharmaceutische Zeitung 1896, S. 797.

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14 (1897), 301.

[3]) Ebenso wie das von Carey Lea (Zeischr. f. anorg. Chem. 4, 440) zu diesem Gebrauch aus Herapathit dargestellte Reagens.

basisches Salz und freie Säure gespalten ist, was bei diesem dagegen nicht der Fall ist.

Da ich nun gefunden habe, dass die hier besprochenen Alkaloïdsalze bei dieser Reaction mit der Hälfte ihres Säuregehaltes wirken[1]) und eine deutliche Endreaction geben, so ergiebt es sich, dass sie hierin den sauren Alkalisalzen gleichen und insoweit als saure Alkaloïdsalze betrachtet werden können; das Verhältniss liesse sich aber auch so auffassen, dass ein normales Salz vorliege, welches in der Lösung in freie Säure und ein basisches Salz mit dem halben Säuregehalt gespalten sei.

Nach Skraup's u. A. Untersuchungen des Verhaltens des Chinins bei Oxydation u. s. w. enthält dessen Molekül eine Methoxychinolingruppe in Verbindung mit einem Rest: $C_{10}H_{16}NO$, welcher kein Chinolinderivat ist. Er ertheilt demzufolge dem Chinin folgende Formel: $C_9H_6(OCH_3)N - C_{10}H_{16}NO$, während dem Cinchonin und Cinchonidin die Formel $C_9H_6N - C_{10}H_{16}NO$ zukommt.

Nun bildet das Chinin Verbindungen sowohl mit 1 als mit 2 Mol. CH_3J. Auf die erstere von diesen wirken die Alkalien nicht; bei der letzteren aber setzt die eine CH_3J-Gruppe sich schon in der Kälte damit um. Da nun Grimaux[2]) gezeigt hat, dass die Jodmethylverbindung aus Methoxychinolin sich in der gleichen Weise mit Alkalien umsetzt, so zieht er hieraus den Schluss, dass die Monojodmethylverbindung zusammengesetzt sei: $C_9H_6(OCH_3)N - C_{10}H_{16}NO.CH_3J$, während im Dimethylat die zweite CH_3J-Gruppe an die $C_9H_6(OCH_3)N$-Gruppe geknüpft sei. Demgemäss fasst er die Salze mit 1 Aequivalent Säure als basisch, die mit 2 Aequivalenten als normal auf. So die Chlorhydrate:

---

[1]) Auf 0,9118 Grm. Chinindibromidnitrat wurden 14,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ verwendet. -- Berechnet 14,9 Ccm. auf 1 Mol. HNO_3.

Auf 0,4545 Grm. Cinchonidindibromidnitrat wurden 7,7 Ccm. verwendet. — Berechnet: 7,6.

Auf 0,5378 Grm. Cinchonidindibromidbromhydrat wurden 8,45 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ verwendet. — Berechnet: 8,3 auf 1 Mol. HBr.

[2]) Compt. rend. 115 (1892), 117.

$C_9H_5(OCH_3)N-C_{10}H_{16}NO.HCl$— basisch und
$HCl-C_9H_5(OCH_3)N-C_{10}H_{16}NO.HCl$ — normal.

Das Methoxychinolin hat mir nicht zur Verfügung gestanden; aber für das Chinolin habe ich gefunden, dass es, in 50 procent. Weingeist und einer gewissen, gemessenen Säuremenge aufgelöst, diese ganze Menge an KJ und KJO_3 abgiebt. Für das Cinchonin und Cinchonidin passen meine Beobachtungen also ganz zu jener von Grimaux ausgesprochenen Anschauung.

Nach dem Vorhergehenden bilden die 3 Chinaalkaloïde, Chinin, Cinchonin und Cinchonidin, in Bromwasserstoff und Eisessigsäure aufgelöst, krystallinische Superbromide von der Formel: Alkaloïddibromid $2HBr.Br_2$. Da sie zwei HBr-Moleküle auf jedes Alkaloïdmolekül enthalten, so entsprechen sie S. M. Jörgensen's Acidperjodiden.

Die in den Superpromiden enthaltenen Alkaloïde sind Dibromadditionsprodukte der angewendeten Chinabase und haben die Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$ (Chinindibromid) bezw. $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ (Cinchonin- und Cinchonidindibromid).

Ein Dibromderivat von Cinchonidin ist nicht bekannt. Das von Skalweit dargestellte Dibromcinchonidin ist ein aus einem Perbromid: $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.Br_2$ gebildetes Additionsprodukt.

Die aus diesen 3 Alkaloïden gebildeten Salze, auch Chlor- und Bromhydrat und -nitrat, enthalten alle je 2 Aequivalente Säure auf je ein Molekül Alkaloïd. Eine Hälfte der Säure ist jedoch loser gebunden als die andere, so dass sie, wenn das Salz in verdünntem (50 procent.) Weingeist aufgelöst wird, Jod aus Jodkalium und Kaliumjodat freimacht.

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVI. Wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure?

von

Joh. Pinnow.

Wer die Fälle, in welchen die Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure in beachtenswerther Menge oder ausschliesslich zu chlorhaltigen Basen führt, zusammenstellt, findet, dass immer der Nitrogruppe eine tertiäre Amidogruppe [$N(CH_3)_2$, $N(CH_3)(COCH_3)$], ein Alkoxyl (OCH_3) oder ein Alkyl benachbart ist.[1]) Der Methylamidogruppe und der Amidogruppe kommt nicht die gleiche Wirkung zu. Stets ist der unerwünschte Reactionsverlauf mit beträchtlicher Temperaturerhöhung verbunden[2]); bald erfordert schon die Einleitung der Reaction stärkeres Anwärmen des Gemenges, bald scheiden sich erst während derselben schwerlösliche und daher schwer

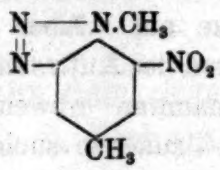
[1]) α-Dinitrophenylpiperidin, Lellmann, Geller, Ber. 21, 2284; 8-(ortho)-Nitro-6-methylchinolin, Nölting, Trautmann, Ber. 23, 3672 (anfangs tritt ein schwerlösliches Doppelsalz auf); o-Nitromethylindazol, Gabriel, Stelzner, Ber. 29, 306; di-m-Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan, Ber. 27, 3162; m-Nitrodimethyl-p-toluidin (P.), Ber. 30, 3119; m-Dinitrodimethyl-p-toluidin, Pinnow, Matcovisch, Ber. 31, 2518; o-Nitrodimethylanilin, Ber. 32, 1668; o-Dinitromethylacet-p-toluidid, (P.) Dies. Journ. [2] 62, 521; di-m-Dinitromethylacet-p-toluid (P.) o-Nitrophenoxylessigsäure, Thate, dies. Journ. [2] 29, 183; o-Nitranisol, Réverdin, Eckhard, Ber. 32, 2624 und E. Dipolder, Ber. 32, 3514. o-Nitrodiphenyl, Hübner, Ann. Chem. 209, 349; o-Nitrotoluol, Beilstein, Kuhlberg, Ann. Chem. 156, 81; 4-Nitroxylol, Tawildarow, Zeitschr. Chem. 1870, 419, Nitro-p-xylol, Jannasch, Ann. Chem. 176, 55. Nicht nachweisbar waren chlorhaltige Basen im Reductionsprodukte des o-Ntranilins, m-Nitromethyltoluidins, o- und p-Dinitromethyl-p-toluidins, dies. Journ. [2] 62, 517, und α-Dinitrodimethylanilins.

[2]) Heftige Reduction des p-Nitrobrombenzols führt zu o-Chlor-p-bromanilin, Hübner, Alsberg, Ann. Chem. 156, 312; Fittig, Büchner, das. 188, 14.

angreifbare Doppelsalze aus. Aber die höhere Temperatur ist nicht der einzige Grund des Auftretens chlorhaltiger Produkte; das beweisen die genannten Abweichungen. Im Bau des Moleküls hat man den Grund zu suchen für eine beträchtliche Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeit der intermediär entstandenen Phenylhydroxylamine in Amidophenole bz. für die Bildung der diesen entsprechenden chlorirten Amine. Den Zusammenhang zwischen dem Entstehen chlorhaltiger Basen und höherer Reactionstemperatur bei der elektrolytischen Reduction hat W. Löb nachgewiesen.

Es ist bekannt, dass verdünnte Schwefelsäure Zink in Glasgefässen nicht oder doch schwierig, in Platingefässen leicht löst. Man erklärte den Vorgang früher mit der Bildung eines galvanischen Elementes. Caspari[1]) führt ihn darauf zurück, dass die sichtbare Wasserstoffentwicklung an einer Metallkathode, die einer Wasserstoffelektrode gegenübergestellt ist, eine höhere Spannung, Ueberspannung, erfordert. Diese ist am Zink grösser als am Platin. In der Combination: Zink, verdünnte Säure, Platin wird daher der vom Zink zur Verfügung gestellte Wasserstoff am Platin sich entwickeln können, ohne dass die für Zink nöthige Ueberspannung erreicht wird. Jedenfalls ist die Wasserstoffentwicklung erleichtert. Gelingt das Gleiche für die Wasserstoffentwickelung aus Zinn und Salzsäure, so kann die Reduktion der Nitrokörper befördert, bei niederer Temperatur ausgeführt und der eine Grund für das Auftreten chlorhaltiger Basen beseitigt werden. Die Stelle des Platins vertritt in meiner Untersuchung Graphit. Dieser Zusatz ermöglicht in der That das Arbeiten in grösserer Verdünnung und bei niederer Temperatur. Man gewinnt durch jene den Vortheil, dass grössere Mengen der schwerlöslichen Substanz in Lösung gehen und zur Reduktion bereitgestellt werden, die Flüssigkeit sich leichter durchmischen und demgemäss kühlen lässt und endlich eine plötzliche, heftige Temperatursteigerung wegen der grösseren, gleichzeitig zu erwärmenden Wassermassen hintenangehalten wird. Die Versuche wurden ausgeführt mit m-Nitrodimethyl-p-toluidin ($CH_3.NO_2$, N.1,3,4) und Nitromethylazimidotoluol (I):

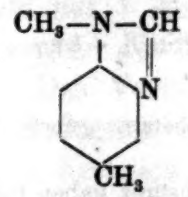
[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 6, 37.

I 

m-Nitrodimethyltoluidin (20 Grm.) wird in 84 Ccm. roher Salzsäure und 140 Ccm. Wasser gelöst, eine Messerspitze Graphit und unter Rühren mit einer Turbine und Kühlen mit Wasser bei etwa 17° Anfangstemperatur Zinn (36 Grm.) in mässigen Portionen eingetragen. Durch Regeln des Turbinenganges, Zinnzusatzes und Kühlen bezw. Anheizen muss man dafür sorgen, dass möglichst nur ein langsames Ansteigen der Temperatur, jedenfalls nie durch zu reichliches Kühlen ein stärkerer Abfall erfolgt. Sonst scheidet sich, das Zinn umhüllend, Nitrodimethyltoluidinchlorhydrat-zinntetrachlorid aus, dasselbe schwerlösliche Salz, welches für gewöhnlich die Reduction beeinträchtigt. Um das Zinn von ihm zu befreien, muss man beträchtlich die Temperatur erhöhen, was zur Bildung des Chlordimethyltoluylendiamins beiträgt. Ein normal verlaufener Process gab 8,7 Grm. von 233°—237° und 0,9 Grm. von 237°—240° siedender Base. Aus den ersten 8,7 Grm. wurden beim erneuten Fractioniren 7,4 Grm. erhalten, die bei 234,5° bis 235° übergingen; eine gestörte Reduction gab 7,9 Grm. von 232°—237° übergehender Base, aus der neues Fractioniren nur 6 Grm. von der Siede-Temp. 232,5°—234° übrig liess. Man kann natürlich auch die Turbine entbehren und gegen 2 Stunden lang schütteln. Ein solcher Versuch, während dessen gegen Ende die Temperatur auf 42° gestiegen war, lieferte aus 45 Grm. Nitrokörper 21,5 Grm. Base, von 233,5° bis 236° siedend, und 4 Grm. von 236°—239°. Nach gewöhnlichem Verfahren erhielt ich aus 60 Grm. Nitrokörper 25,4 Grm., Siede-Temp. bis 240°, 2,8 Grm. bis 250°, 2,1 Grm. bis 265° und 2,5 Grm. über 265° siedend (Ber. **30**, 3120).

N-2-Dimethylbenzimidazol wird bei den eben beschriebenen Versuchen nicht in Spuren erhalten. Zu seinem Nachweise eignet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Tartrat und Oxalat, deren Abscheidung durch Kochsalz befördert wird. Die Bildung schwerlöslicher Tartrate habe ich seither öfters an Benzimidazolen beobachtet.

Das N-2-Dimethylbenzimidazol (II)

II 

entsteht aus dem ersten Reductionsprodukte des Nitrodimethyltoluidins, dem Nitrosokörper, durch Wasserabspaltung oder intramolekulare Oxydation. Die Reaction erinnert an das von R. Möhlau[1]) studirte Verhalten des Nitrosodimethylanilins gegen Salzsäure, die Bildung des Nitroindazols[2]) aus Nitrotoluidindiazochlorid (CH_3, NO_2, N, 1.4.2) und des Methylanilins aus o-Dimethylamidodiazobenzol[3]). Die Reactionsgeschwindigkeit der Wasserabspaltung steigt stärker als die der fortschreitenden Reduction mit der Temperatur. Die Temperatur, bei welcher die Wasserabspaltung beginnt, liegt zwischen 42° und 50°. Während im obigen Versuch mit bis 42° steigender Reductionstemperatur auch aus dem im Destillirkolben verbliebenen Tropfen ich kein schwerlösliches Tartrat erhielt, gaben 20,4 Grm. Nitrodimethyltoluidin, bei 50°—55° reducirt (39 Grm. Zinn, 97 Ccm. rohe Salzsäure, 200 Ccm. Wasser, Graphit), 8 Grm. bis 237°, 3,2 Grm. bis 245° siedend, 1 Grm. Destillationsrückstand; aus diesem und dem Theile der zweiten Fraction, welcher bei neuem Destilliren unter 237° nicht übergegangen war, resultirten 1,05 Grm. Tartrat, entsprechend 0,44 Grm. = 3,3% Gesammtbase.

Nitrodimethyltoluidinchlorhydratzinntetrachlorid

löst sich nicht in Alkohol, Aceton, Eisessig in einer für die Erleichterung der Reduction in Frage kommenden Menge, sondern nur in heissem Wasser unter Salzsäureabspaltung; beim Trocknen zersetzt es sich ein wenig; es verwittert im Exsiccator, schmilzt bei 230°—231° (unc.) unter Schwärzen und Aufschäumen.

---

[1]) Ber. 19, 2010.
[2]) O. N. Witt, E. Nölting, E. Grandmougin, Ber. 23, 3636.
[3]) Bamberger, Tschirner, Ber. 32, 1904.

1,1097 Grm. Substanz verloren 0,0419 Grm. Wasser.

	Berechnet für $4C_9H_{12}N_2O_2$, $4HCl$, $2SnCl_4 + 3aq$:	Gefunden:
aq	3,75	3,78 %.

0,2319 Grm. Trockensubstanz gaben 16,7 Ccm. N bei 26,4° und 756,5 Mm. B.

0,1877 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0438 Grm. SnO_2.

0,2967 Grm. Trockensubstanz gaben 0,3540 Grm. AgCl.

	Berechnet für $2C_9H_{12}N_2O_2$, $2HCl$, $SnCl_4$:	Gefunden:
N	8,08	8,04 %
Sn	17,03	18,36 „
Cl	30,74	29,52 „.

Das Chlorhydrat entsteht nach der Gleichung:

$$8C_9H_{12}N_2O_2 + 3Sn + 22HCl = 3(2C_9H_{12}N_2O_2, 2HCl, SnCl_4) + 2C_9H_{14}N_2, 2HCl) + 4H_2O.$$

N-2-Dimethylbenzimidazoltartrat

bildet feine zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelp. 187,3° bis 188° (unc.).

0,2108 Grm. Substanz verloren 0,0224 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2$, $C_4H_6O_6 + 2aq$.:	Gefunden:
aq.	10,84	10,63 %.

0,1880 Grm. Trockensubstanz gaben 15,95 Ccm. N bei 27° und 755,5 Mm. B.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2$, $C_4H_6O_6$:	Gefunden:
N	9,46	9,43 %.

Um das lästige Beaufsichtigen der Reaction, das Fällen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen und Verjagen der Salzsäure zu vermeiden, wurde nach dem Vorgange von W. Löb[1]) die Reduction in kurzgeschlossener Kette versucht. 20 Grm. Nitrodimethyltoluidin, gelöst in 140 Ccm. Salzsäure von 8,6 % wurden in eine Thonzelle und 180 Ccm. Salzsäure von 16 % in den äusseren Becher gegeben. Kohleplatte und Zinncylinder wurden durch einen starken Kupferbügel verbunden. Die Temperatur, anfangs 17° betragend, stieg nicht nennenswerth. Die Klemmenspannung

[1]) Ber. 29, 1391.

betrug 0,6 Volt und sank schnell auf 0,3 Volt; die Stromstärke fiel von 1,5 Ampère bald auf 1 Ampère, auf welcher Höhe sie sich längere Zeit bewegte. Nach 32 Stunden war sie auf 0,05 Ampère gesunken. Das Verfahren hat sich nicht bewährt. Niemals ist die Reduction auch nur annähernd vollständig. Chlorhaltige Base liess sich selbst bei 12° nicht völlig ausschliessen. Stets bildeten sich namhafte Mengen Dimethylbenzimidazol, durchschnittlich 30% des Reductionsproduktes. Sein reichliches Auftreten alleine durch Verminderung der Reductionsgeschwindigkeit zu erklären, geht nach den Ergebnissen der Reduction mit Zinn, Salzsäure und Graphit nicht an. Ein grosser Uebelstand ist die Absorption durch Kohleplatte und Thonzelle. Aus Letzterer wird Thonerde gelöst, deren Abscheidung beim nachherigen Freimachen der Base mit Soda sich freilich durch Weinsäure verhindern lässt. Nach der zweiten oder dritten Operation ist die Thonzelle von dem oben beschriebenen Doppelsalze zum Theil verstopft, wodurch die Reaction noch mehr verlangsamt und unvollständig gemacht wird. Man erkennt die Verstopfung und kann sie beseitigen, wenn man die Thonzelle, mit verdünnter Salzsäure gefüllt, in ein leeres Gefäss setzt. Daher ging auch Zinn nur in Spuren in den inneren, Base (im Durchschnitt 0,2 Grm.) in den äusseren Raum.

Zur Verarbeitung wird der Inhalt der Thonzelle unter Aether mit Soda bis zur starken Trübung versetzt, diese mit 2—3 Grm. Weinsäure fortgenommen und der Flüssigkeit durch mehrfaches Ausäthern das unveränderte Nitrodimethyltoluidin entzogen. Sättigt man jetzt mit Kochsalz, so fällt fast alles Dimethylbenzimidazol als Tartrat aus, das mit Kochsalzlösung, Wasser und Aether gewaschen wird. Die nunmehr mit Soda gefällten Basen werden fractionirt und das zwischen 240° und 260° Siedende nach Beilstein auf Chlor geprüft. Die Ausbeute überstieg nie 6 Grm. Diamin; etwa ebenso viel Nitrokörper wurde wiedererhalten.

Vor äusserer Stromzuführung ist noch mehr zu warnen. Als Kathode diente der Zinncylinder, der mit 72 Qcm., als Anode eine Kohleplatte, die mit 37 Qcm. zur Wirkung kam. In den Becher wurden 20 Grm. Nitrodimethyltoluidin, gelöst in 59 Ccm. Salzsäure von 1,16 sp. Gew. und 200 Ccm. Wasser,

in die Thonzelle 4 Ccm. conc. Schwefelsäure und 60 Ccm. Wasser gegeben. Die Stromstärke betrug 2,6 Ampère und fiel bald auf 2,4, sich längere Zeit auf dieser Höhe haltend; die Spannung war gleich 3,7 Volt. Obschon der Apparat zusammengesetzt und Thonzelle nebst Kohleplatte mit verdünnter Säure getränkt war, bevor die Lösungen eingefüllt wurden, schied sich das Doppelsalz, zum Theil fest an der Zelle haftend, aus und konnte nur durch Aufrühren zur Reaction gebracht werden.

II.

Weitaus schwieriger ist die Darstellung des Amidomethylazimidotoluols. Ohne Turbine und genaue Regelung der Temperatur ist keine nennenswerthe Ausbeute an diesem zu gewinnen. Ich ging aus vom α-Dinitromethyl-p-toluidin.

Zu dessen Darstellung das Dinitrodimethyltoluidin durch Chromsäure in Eisessig zu oxydiren, empfiehlt sich nicht. Was am m-Nitrodimethyltoluidin beobachtet wurde[1]), wiederholte sich hier: Die Ausbeute fällt um so geringer aus, auf je längere Zeit man das Eintragen der Chromsäure ausdehnt. Als Nebenprodukte werden erhalten Dinitrotoluidin (in Folge zu weit gehender Oxydation), Dinitrotylmethylnitrosamin und -nitramin, die Begleiter des rohen Dinitromethyltoluidins. Das Dinitromethyltoluidin wird von ihnen getrennt durch Krystillation aus Essigäther; beim wiederholten Umkrystallisiren des Rückstandes der Mutterlauge aus Alkohol erhält man das Dinitrotoluidin vom Schmelzp. 167,5° bis 168,5° (unc).

0,1158 Grm. Subst. gaben 22,1 Ccm. N bei 20,6° und 750,9 Mm. B.

	Berechnet für $C_7H_7O_4N_3$:	Gefunden:
N	21,32	21.48 %.

Dampft man dessen Mutterlaugen ein, löst in nicht zu wenig heissem Essigäther, kühlt schnell mit Wasser von 25° bis 30°, saugt ab und erhitzt von Neuem zum Sieden, so schlägt das vierfache Volumen siedenden Ligroïns Nitramin und Nitrosamin nieder. Erhält man diese mit Anilinchlorhydrat in alko-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 514.

holischer, mit wenig Salzsäure versetzter Lösung 14 Stunden lang im Sieden, so spaltet das Nitrosamin die Nitrosogruppe ab[1]) und die neue Trennung mit Essigäther-Ligroïn giebt reines Nitramin vom Schmelzp. 138°. Bisweilen ist dem Dinitrodimethyltoluidin nur Nitrosamin vom Schmelzpunkt 125° beigemischt.

0,2045 Grm. Subst. gaben 0,3010 Grm. CO_2 und 0,0641 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_8$:	Gefunden:
C	40,0	40,14 %
H	3,33	3,53 „ .

Auch p- und o-Dinitromethyl-p-toluidin und Trinitromethyltoluidin werden von Chromsäure in Eisessig selbst bei mittlerer Temperatur (50° bis 70°) zu den primären Aminen oxydirt. Nur die günstigen Krystallisationsverhältnisse der Monomethylprodukte sind die Ursache, dass diese leicht in reinem Zustande und ausschliesslich isolirt werden.

Gute Ausbeuten bietet dagegen folgendes Verfahren. Unter Wasserkühlung und Schütteln wird langsam Dimethyl-p-toluidin in Salpetersäure von 55% eingetragen, der einige Kryställchen Natriumnitrit beigemischt sind. Die salpetrige Säure leitet die Reaction ein und, da sie durch Reduktion der Salpetersäure, welche ein Methyl verbrennt, stets neu gebildet wird, hält sie dieselbe in flottem Gange, ohne sie je stürmisch werden zu lassen. Das Gemenge von Dinitrotolylmethylnitramin und -nitrosamin wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und durch Kochen mit Phenol und Schwefelsäure in amylalkoholischer Lösung Dinitromethyltoluidin abgeschieden, das nur mit Alkohol gewaschen zu werden braucht, bis dieser gelb gefärbt abläuft, um den von Gattermann angegebenen Schmelzpunkt 129°—130° zu besitzen. 100 Grm. Dimethyltoluidin geben nach dem ersten Verfahren 71,3, 73,6, 67,1 Grm. einmal umkrystallisirtes Dinitromethyltoluidin, welches dem nach dem zweiten gewonnenen an Reinheit nachsteht; diese Methode giebt durchschnittlich 128 Grm. reine Waare.

Dinitromethyltoluidin (63,5 Grm.) wird mit Alkohol (630 Ccm.) angerieben und nach Zugabe von Ammoniak von 0,91 sp. Gew. (150 Ccm.) mit Schwefelwasserstoff reducirt. Es ist fortwährend

[1]) Ber. 30, 839.

zu schütteln, damit alles Dinitromethyltoluidin in Lösung geht, bevor Nitromethyltoluylendiamin sich ausscheidet und das Einleitungsrohr verstopft. Das Rohprodukt wird in dem Zwanzigfachen an Salzsäure von 5,5%, von welcher ein Theil zum Anreiben dient, heiss gelöst und mit Ammoniak aus dem Filtrat die Base gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man dunkelblaurothe, grünglänzende, rechteckige Tafeln neben kurzen Säulen vom Schmelzp. 131,5°—132,5°, die sich sehr leicht in heissem Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol uud Essigäther, leicht in den ersten drei kalten Solventien und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol, Benzol, Essigäther und heissem Aether, schwer in kaltem Aether und Ligroïn lösen. Ausbeute 42,15 Grm.

0,2169 Grm. Subst. gaben 0,4226 Grm. CO_2 und 0,1209 Grm. H_2O.
0,2209 Grm. Subst. gaben 46,8 Ccm. N bei 24° und 738,2 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
C	53,04	53,14 %
H	6,08	6,20 „
N	23,20	23,78 „.

Zur Darstellung des Nitromethylazimidotoluols werden 20 Grm. Diamin in einem heissen Gemisch von 467 Ccm. Wasser und 36 Ccm. Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. gelöst und nach schnellem Abkühlen auf 20°—22° 8,8 Grm. Natriumnitrit in nicht zu schnellem Tempo zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Essigäther (1 Grm. aus 12 Ccm.) umkrystallisirt: Feine, hellbraune Nadeln vom Schmelzp. 174,5°—175,5° (unc.), die sich sehr leicht in heissem Eisessig und Chloroform, leicht in diesen kalten Solventien, heissem Aceton, Benzol und Essigäther, mässig in diesen kalten Lösungsmitteln und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer in heissem Wasser lösen. Ausbeute 12,2 Grm.

0,2468 Grm. Subst. gaben 0,4527 Grm. CO_2 und 0,0976 Grm. H_2O.
0,2062 Grm. Subst. gaben 52,85 Ccm. N bei 20,5° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_2$:	Gefunden:
C	50,00	50,03 %
H	4,17	4,39 „
N	29,17	29,24 „.

Die Reduction des Nitromethylazimidotoluols mit Zinn und Salzsäure, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, gab nur geringe Mengen Chlorhydrat einer chlorhaltigen Base. Die Hauptmasse findet sich, da das Salz in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist (etwa 1 : 400), im Zinnsulfür. Das Methylazimidochlortoluidin schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 189°—190° (unc.), löst sich sehr leicht in heissem Eisessig und Aceton, leicht in den kalten Solventien, heissem Alkohol und Essigäther, im Uebrigen schwer oder nicht. Chlor wurde nach Beilstein erkannt.

0,0840 Grm. Subst. gaben 0,1520 Grm. CO_2 und 0,0405 Grm. H_2O,
0,1890 Grm. Subst. gaben 48,4 Ccm. N bei 20,5° und 749 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_9ClN_4$:	Gefunden:
C	48,61	49,35 %
H	4,61	5,36 „
N	28,49	28,78 „.

Benzylidenmethylazimido-m-toluidin.

Man reducirt Nitromethylazimidotoluol (6 Grm.) mit Zinkstaub in dem fünfzehnfachen Gemische aus gleichen Raumtheilen Alkohol, Eisessig und Wasser, kocht nach Zugabe von 15 Ccm. Wasser, filtrirt heiss und setzt zum Filtrat 4 Ccm. Benzaldehyd in 6 Ccm. Alkohol. Nach Zugabe von weiteren 40 Ccm. Wasser und längerem Stehen wird abgesaugt, gewaschen, aus Alkohol unter Verwerfung der am schwersten löslichen Theile, dann aus Aceton umkrystallisirt: Feine zu Drusen vereinigte gelbgrüne Prismen vom Schmelzp. 151,5° bis 152,5° (unc.), die sich leicht in Toluol, Chloroform und heissem Aceton, mässig in kaltem Aceton und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen.

0,2039 Grm. Subst. gaben 0,5337 Grm. CO_2 und 0,1017 Grm. H_2O.
0,2092 Grm. Subst. gaben 41,2 Ccm. N bei 21,4° und 761,5 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4$:	Gefunden:
C	72,0	71,39 %
H	5,6	5,54 „
N	22,4	22,94 „.

Amidomethylazimidotoluol.

Kocht man die Benzylidenverbindung mit Salzsäure, so entsteht neben Methylazimidotoluidin eine in fast allen Sol-

ventien sehr schwer lösliche Base, welche bei 278° noch nicht schmilzt, vielleicht ein Triphenylmethanderivat, entstanden analog den Produkten des D. R. P. 106497. Ich habe daher die Benzylidenverbindung (5,15 Grm.) mit 6,5 Ccm. Salzsäure und 8 Ccm. Wasser übergossen und mit Aether mehrfach den Salzbrei ausgeschüttelt; dann wurde bis zur Lösung erwärmt, schnell gekühlt und die noch lauwarme, flüssige Masse mit Aether durchgeschüttelt. Das Chlorhydrat wird aus Wasser, darauf aus Alkohol, stets unter Beigabe einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Es ist grau gefärbt und wird beim Erhitzen unter gehindertem Luftzutritt intensiv gelb, indem es nur Wasser abgiebt, wie nachstehende Analysen zeigen. Anfangs rechnete ich mit einem Salzsäureverlust, da die Krystallwasser haltenden Salze gefärbt, die wasserfreien weiss zu sein pflegen.

0,2584 Grm. exsiccatortrockne Substanz verloren bei 100°—105° 0,0210 Grm. Wasser.

0,2389 Grm. exsiccatortrockne Substanz gaben 0,1592 Grm. AgCl.

	Ber. für $C_8H_{10}N_4$, HCl + aq.:	Gefunden:
aq.	8,31	8,13 %
HCl	16,86	16,90 „.

0,2358 Grm. bei 100°—105° getrocknete Substanz gaben 0,1740 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4$, HCl:	Gefunden:
HCl	18,39	18,77 %.

Die Base wird mit Acetat gefällt, aus verdünnter Essigsäure, dann aus Benzol umkrystallisirt: Feine, weisse Nadeln vom Schmelzp. 133,5°, die sich spielend in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in heissem Wasser und Benzol, kaltem Chloroform und Essigäther, mässig in kaltem Wasser, Benzol und heissem Aether lösen. Aus wässriger Lösung werden sie ausgesalzen.

0,1897 Grm. Subst. gaben 0,4129 Grm. CO_2 und 0,1088 Grm. H_2O.
0,1479 Grm. Subst. gaben 42,2 Ccm. N bei 11,2° und 757,4 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4$:	Gefunden:
C	59,26	59,36 %
H	6,17	6,37 „
N	34,57	33,9 „.

Als Nitromethylazimidotoluol (23,4 Grm.) mit Zinn (43 Grm.) und Salzsäure (93,5 Ccm. von 1,16 sp. Gew. und 130 Ccm. Wasser) nebst Graphit reducirt wurde, war die Temperatur trotz starken Turbinenganges schliesslich auf 46° zu steigern. Es hatten sich bedeutende Mengen chlorhaltiger Base gebildet, von welchen das Amidoazimidotoluol nicht zu befreien ist, da es von jener mit in Lösung gehalten wird. Mit Diazobenzolchlorid wird ein Farbstoff gewonnen, dessen Chlorhydrat aus Eisessig in prächtigen, rosafarbenen, grünglänzenden Nadeln krystallisirt. Die hieraus mit Soda abgeschiedene Base bildet orangefarbene Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 202° (unc.). Natriumacetat zerlegt das Chlorhydrat nicht. Orangefarben löst sich das Benzolazoamidomethylazimidotoluol auch in conc. Schwefelsäure, welche Lösung durch Verdünnen mit Wasser, in dünner Schicht beim Anhauchen, prächtig rosenroth sich färbt. Anilin spaltet beim Kochen Ammoniak ab.

0,0645 Grm. Subst. gaben 0,1470 Grm. CO_2 und 0,0333 Grm. H_2O.
0,0532 Grm. Subst. gaben 14,3 Ccm. N bei 15,5° und 744,5 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_6$:	Gefunden:
C	63,16	62,15 %
H	5,26	5,73 „
N	31,58	30,86 „.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

Ueber symmetrische α-Diketone der aliphatischen Reihe;

von

G. Ponzio.

Von den symmetrischen α-Diketonen der aliphatischen Reihe kennt man bis jetzt nur das Diacetyl $CH_3.CO.CO.CH_3$, da die verschiedenen Versuche mehrerer Forscher, die höheren Homologen: Dipropionyl $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, Dibutyryl $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, Divaleryl $C_4H_9.CO.CO.C_4H_9$ u. s. w. darzustellen, immer negative Resultate gaben.

Für einige Zeit glaubte man diese α-Diketone durch Einwirkung des Natriums auf die Säurechloride nach der Reaction:

$$\begin{matrix} R.COCl \\ R.COCl \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} R.CO \\ | \\ R.CO \end{matrix} + 2NaCl$$

zu erhalten; Freund[1]) und Münchmeyer[2]) beschrieben als Dibutyryl und Brühl[3]) als Diisovaleryl die Produkte aus Butyryl- und Isovalerylchlorid. Später jedoch zeigten Klinger und Schmitz[4]), dass diese Verbindungen nicht α-Diketone seien, sondern Ester von substituirten Acetylenglykol:

$$\begin{matrix} R.C—O(CO.R) \\ \| \\ R.C—O(CO.R) \end{matrix}$$

Daher waren die sogenannten Dibutyryl und Diisovaleryl Dipropylacetylenglykoldibutyrat und Diisobutylacetylenglykoldiisovalerat:

$$\begin{matrix} C_3H_7.CO(COC_3H_7) \\ \| \\ C_3H_7.CO(COC_3H_7) \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_4H_9.CO(COC_4H_9) \\ \| \\ C_4H_9.CO(COC_4H_9) \end{matrix}.$$

Dasselbe zeigte Anderlini[5]) für das sogenannte Dipropionyl, welches er als Diäthylacetylenglykoldipropionat erkannte:

---

[1]) Ann. Chem. 118, 35 (1861).
[2]) Ber. 19, 1845 (1886). [3]) Das. 12, 315 (1879).
[4]) Ber. 24, 1271 (1891).
[5]) Gazz. Chim. 25, II, 46 (1895).

$$C_2H_5.CO(COC_2H_5)$$
$$\|$$
$$C_2H_5.CO(COC_2H_5)$$

Man versuchte auch, die symmetrischen α-Diketone durch Oxydation der korrespondirenden secundären Glykole mit Salpetersäure wie auch mit Bromwasser zu erhalten, aber die Versuche von Iossek[1]) und v. Pechmann[2]), das Diisobutyryl $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$ aus dem sogenannten Diisopropylglykol darzustellen, gelangten zu keinem überzeugenden Resultate, da der Körper, von dem sie ausgingen (welcher nach Iossek[3]) sich durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutylaldehyde bildet), nicht Diisopropylglykol $(CH_3)_2CH.CH$ $OH.CHOH.CH(CH_3)_2$ ist, sondern Trimethylpentadiol $(CH_3)_2$ $CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$, wie später Brauchbar[4]) und Urbain[5]) zeigten.

In zwei einzelnen Fällen konnte man die Bildung eines symmetrischen α-Diketones, des Dipropionyls $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, feststellen, und zwar bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylpropylketon $C_2H_5.CO.C_3H_7$[6]) und bei der Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf die Mischung zweier isomeren Isonitrosoketone $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH_3.CH_2.$ $CO.C(NOH).CH_2.CH_3$, die man durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf dasselbe Aethylpropylketon erhält[7]). Jedoch in dem einem wie dem anderen Falle konnte man die Trennung des Dipropionyls nicht ausführen, da sich gleichzeitig ein asymmetrisches α-Diketon, das Acetylbutyryl $CH_3.CO.CO.C_3H_7$, bildete. Auf Grundlage meiner Erfahrung über die Umwandlung der secundären Alkohole $CH_3.CH.OH.CH_2R$ in α-Diketone $CH_3.$ $CO.CO.R$ (welche ich in der „Gazzetta Chimica" demnächst veröffentlichen werde) wollte ich mich überzeugen, ob man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Ketonalkohole R.CO.CHOH.R (auch α-Ketole oder aliphatische Benzoïne genannt) nicht eine Methode finden würde, um die symmetrischen

---

[1]) Monatshefte 4, 664 (1884).
[2]) Ber. 24, 2427 (1890).
[3]) Monatshefte 4, 664 (1884). [4]) Das. 17, 637 (1896).
[5]) Bull. Soc. Chim. 13, 1049 (1895).
[6]) Fileti u. Ponzio, dies. Journ. [2] 55, 195 (1897).
[7]) Ponzio u. De-Gaspari, das. 58, 394 (1898).

α-Diketone der Fettreihe zu erhalten. Und meine Versuche hatten guten Erfolg, da ich auf diese Weise vom Propioïn $C_2H_5.CO.CHOH.C_2H_5$, Butyroïn $C_3H_7.CO.CHOH.C_3H_7$, Isobutyroïn $(CH_3)_2CH.CO.CHOH.CH(C_3H_7)_2$ und Isovaleroïn $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH(CH_3)_2$ das wahre Dipropionyl $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, Dibutyryl $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, Diisobutyryl $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$ und Diisovaleryl $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ erhalten habe. Diese letzteren sind wie die asymmetrischen α-Diketone gelbe Flüssigkeiten, leichter als Wasser, mit Wasserdampf leicht flüchtig und destilliren bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung; sie liefern einen gelben Dampf von charakteristischem Geruche, analog dem des Diacetyls.

Diese Diketone, die ich mit ihren Derivaten in einer Abhandlung demnächst beschreiben werde, habe ich immer als Dioxime charakterisirt, welche (zum Unterschiede der Dioxime der asymmetrischen α-Diketone, welche merkwürdiger Weise alle gegen 170° schmelzen) Schmelzpunkte haben, welche von einander verschieden sind.

Dipropionyl, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$.

Zur Darstellung dieses Diketons verwendet man das Propionylchlorid, das zuerst durch Natrium in ätherischer Lösung in Diäthylacetylenglycoldipropionat und endlich durch Kaliumhydroxyd in Propioïn verwandelt wird. Es ist vortheilhaft, die Verseifung statt mit alkoholischem Kali [nach Anderlini[1])] mit wässrigem Kali [nach Basse und Klinger[2])] auszuführen.

Das so erhaltene Propioïn $CH_3.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH_3$ wird mit käuflicher Salpetersäure ($d = 1{,}37$), nach dem Verfahren von Fileti und Ponzio[3]) zur Umwandlung der Ketone in α-Diketone, behandelt. Aus dem Produkt, das man von salpetersäurehaltigem Wasser trennt und mit Wasserdampf umdestillirt, isolirt man das Dipropionyl $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$, welches sofort in Dioxim übergeführt wird.

---

[1]) Gazz. Chim. II, 25, 46 (1895).
[2]) Ber. 31, 1217 (1898).
[3]) Dies. Journ. [2] 55, 502 (1895).

Zu diesem Zwecke behandelt man zuerst das Diketon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat; nach einigem Stehen an warmem Orte fügt man, um die Reaction zu vervollständigen, neues Hydroxylaminchlorhydrat und einen Ueberschuss von Natriumhydroxyd hinzu.

Das Dipropionyldioxim, $CH_3.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_3$, durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und aus Benzol umkrystallisirt, bildet weisse Nadeln, die bei 185° unter theilweiser Sublimation schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	19,44	19,51 %.

In Benzol, Chloroform und Wasser ist es in der Wärme ziemlich löslich, weniger in der Kälte; leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther.

Dibutyryl, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Man erhält dieses Diketon aus Butyrylchlorid durch Umwandlung in Dipropylacetylenglycoldibutyrat mit Natrium, durch Verseifen mit wässrigem Kali und endlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf das so erhaltene Butyroïn, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3$.

Das Produkt enthält ausser Dibutyryl $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ auch eine kleine Menge Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(N_2O_4)$, weshalb man nach der Abscheidung vom salpetersäurehaltigen Wasser und Destillation mit Wasserdampf das Destillat mit Kaliumcarbonat behandelt, wobei nur der Dinitrokohlenwasserstoff sich unter Gelbfärbung löst. Um diesen letzteren aus der alkalischen Lösung zu isoliren, säuert man vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure an, schüttelt mit Aether und behandelt die feuchte ätherische Lösung mit pulverisirtem Kalihydrat. Die gelben Blättchen, die sich sofort abscheiden, sind Dinitropropankalium.

	Berechnet für $C_3H_5KN_2O_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,58 %.

Das ungelöst als gelbes Oel bleibende Dibutyryl wir sofort in Dioxim nach der gewöhnlichen Weise übergeführt.

Das Dibutyryldioxim $CH_3.CH_2.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_3$, aus Benzol umkrystallisirt, bildet lange, feine, glänzende Nadeln, die bei 175° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	55,81	55,60 %
H	9,30	9,55 „
N	16,27	16,35 „.

In der Wärme ist es ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, weniger in der Kälte; löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Eine kleine Menge des Diketons wurde mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin einige Stunden lang auf 150° erwärmt und in Dibutyrylosazon verwandelt, welches bei 137° schmilzt in Uebereinstimmung mit Basse's und Klinger's Angaben.[1])

Diisobutyryl, $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$.

Dieses Diketon bildet sich durch Einwirkung von käuflicher Salpetersäure auf Isobutyroïn $(CH_3)_2CH.CO.CHOH.CH(CH_3)_2$ (erhalten durch Verseifung des Diisopropylacetylenglycoldiisobutyrat, aus Isobutyrylchlorid und Natrium dargestellt).

Das Diisobutyryldioxim, $(CH_3)_2CH.C(NOH).C(NOH).CH(CH_3)_2$, aus Benzol umkrystallisirt, bildet weisse Nadeln, die bei 163°—164° unter theilweiser Sublimation schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	55,81	55,67 %
H	9,30	9,54 „
N	16,27	16,42 „.

In der Wärme ist es ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, in der Kälte weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther und Wasser.

Diisovaleryl, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses symmetrischen α-Diketons ist das Isovalerylchlorid, welches zuerst

[1]) Ber. 31, 1219 (1898).

in Diisobutylacetylenglycoldiisovaleriat und dann in Isovaleroïn, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH(CH_3)_2$, umgewandelt wird. Dieses letztere liefert durch Einwirkung von Salpetersäure das Diisovaleryl, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$, das man durch Destillation mit Wasserdampf isolirt und in Dioxim überführt.

Das Diisovaleryldioxim, $(CH_3)_2CH.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH(CH_3)_2$, aus Benzol umkrystallisirt, bildet lange, seideglänzende feine Nadeln, die bei 195° unter theilweiser Sublimation schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
C	60,00	60,01 %
H	10,00	10,11 „
N	14,00	14,09 „.

In der Wärme ist es wenig, in der Kälte noch weniger löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther und Wasser.

Eine andere Portion des Diketons wurde durch dreistündiges Erhitzen mit Phenylhydrazin bei 150° in Diisovalerylosazon übergeführt, das, in Uebereinstimmung mit Basse und Klinger[1]), nach Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmelzp. 163°—164° erhalten wurde.

Turin, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ber. 31, 1222 (1898).

Anwendbarkeit einer quantitativen Bestimmungsmethode der Nitrogruppe auf volumetrischem Wege;

von

Dr. Paul Altmann.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Nitroverbindungen mit zu den wichtigsten Körpern der organischen Chemie gehören und ganz im Besonderen in der aromatischen Reihe. Sie sind nicht nur von rein theoretischem Interesse, auch nicht von allein technischem, insofern sie Handelsartikel liefern; sondern sie sind auch besonders wichtig für die Darstellung mannigfacher anderer Verbindungen.

Die Nitrogruppe kann bekanntlich durch verschiedene Elemente und Atomgruppen direct substituirt oder zu Azoxy- und Azoverbindungen oder zur Amidogruppe reducirt werden. Nach dem Diazotiren lassen sich dann die entstandenen Diazoverbindungen durch Wasser, Alkohol, Wasserstoffsäuren u. s. w. zersetzen und können somit zur Einführung mannigfacher Elemente und Atomgruppen dienen. Diese ihre Wichtigkeit erfordert eine möglichst genaue, wenig umständliche und schnelle Art der Analyse, aber die bisher allein allgemein anwendbare Dumas'sche Verbrennungsmethode entspricht den gestellten Anforderungen noch nicht. Bei weitem weniger mühsam und zeitraubend ist eine von Hrn. Prof. Limpricht aufgestellte Methode der Nitrobestimmung auf volumetrischem Wege, deren Anwendbarkeit ich bestimmte.

Diese Methode beruht auf der leichten und vollständigen Reduction der NO_2-Gruppe durch saure Zinnchlorürlösung, ein Vorgang, der zuerst von Spiegelberg[1]) erkannt wurde.

Zur Ueberführung von Nitroparabrombenzolsulfosäure in Amidoparabrombenzolsulfosäure wandte er granulirtes Zinn und Salzsäure an nach einem Verfahren, welches Beilstein empfohlen (Ann. Chem. 130, 242) und wonach vor ihm Roussin aus Pikrinsäure eine Base erhalten hatte (Bull. soc.

---

[1]) Inaugural-Dissertation: „Ueber mehrere Brom-, Nitrobrom- und Amidobrombenzolsulfosäuren". Greifswald 1878, S. 19 u. 20.

chim. 60, 1861), Scheurer-Kestner Anilin aus Nitrobenzol dargestellt hatte (Rép. chim. appl. 4, 121). Um die erhaltenen Krystalle von dem ihnen noch anhaftenden Zinnchlorid zu befreien, fällte Spiegelberg dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Auflösung der Krystalle aus. Hierbei beobachtete er, dass das ausgefällte Schwefelzinn rein gelb war, mithin nur aus Zinnsulfid bestand, ohne Beimengung von dunkelbraunem Zinnsulfür. Das Zinnsulfid konnte indess nur aus Zinnchlorid entstanden sein, und zwar in der Weise, dass das bei der Einwirkung von Salzsäure auf Zinn gebildete Zinnchlorür durch die Nitroparabrombenzolsulfosäure unter Mitwirkung der Salzsäure sofort sich zu Zinnchlorid oxydirte. Es war daher zu erwarten, dass eine saure Zinnlösung schneller und vollständiger die Reduction herbeiführen würde, zumal dadurch ein Bekleiden des Zinns durch die organische Verbindung und damit verbundene unvollständige Einwirkung der Salzsäure auf Zinn beseitigt ward.

Ein demgemäss mit saurer Zinnchlorürlösung angestellter Versuch ergab ein befriedigendes Resultat. Nicht nur war die Einwirkung eine schnellere, sondern auch eine durchgreifendere, so dass, während die Ausbeute durch Zinn und Salzsäure eine in keinem Verhältniss zum angewandten Material geringe war, die Reduction sich jetzt als vollständig erwies. Mit anderen Nitroverbindungen angestellte Versuche ergaben ein gleich günstiges Resultat.

Der hierbei stattfindende Process lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$-NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = -NH_2 + 3SnCl_4 + 2aq.$$

Das zweite Princip dieser Methode zur quantitativen Bestimmung von NO_2 beruht auf der vollständigen Oxydation des nicht zur Umwandlung verbrauchten Zinnchlorürs durch Jodlösung, und zwar nach folgender Gleichung:

$$2SnCl_2 + 2J_2 = SnCl_4 + SnJ_4.$$

Es lässt sich demnach durch genaues Titriren mit einer bekannten Jodlösung der Gehalt an überschüssigem Zinnchlorür ermitteln, hieraus aber auf die Menge des durch NO_2 oxydirten Zinnchlorürs schliessen, welche ihrerseits den Gehalt an NO_2 leicht berechnen lässt.

Somit sind alle erforderlichen Daten vorhanden, und es wird sich nun darum handeln, welcher Art die anzuwendenden Lösungen sein müssen.

1. Zinnchlorürlösung: Ungefähr 150 Grm. Zinn werden in concentrirter Salzsäure gelöst, die klare Flüssigkeit decantirt und unter Zusatz von ungefähr 50 Ccm. concentrirter Salzsäure zu 1 Lit. mit Wasser verdünnt. — Es ist aber nicht rathsam, die Lösung durch Zusatz von Platinchlorid zu beschleunigen, wie dies Streng empfohlen hat, weil dadurch sehr schwankende Resultate erhalten werden. (Dies. Journ. 78, 201.)

2. Soda-Seignettesalzlösung: 90 Grm. wasserfreie Soda und 120 Grm. Seignettesalz werden zu 1 Lit. gelöst. Nach Jenssen's Vorschrift (dies. Journ. 78, 193 und Rieth, Volumetrie S. 291), drei Theile Soda auf nur einen Theil Seignettesalz zu nehmen, ist nicht zweckmässig, da durch diese Mischung keine ganz klare alkalisch reagirende Zinnlösung erhalten werden kann, wohl aber durch ersteres Verhältniss.

3. Filtrirter und verdünnter Stärkekleister.

4. Jodlösung. Es werden 12,7 Grm. Jod unter Zusatz von ungefähr 20 Grm. Jodkalium zu 1 Lit. gelöst. Von einer solchen 0,1-Normallösung entspricht 1 Ccm. 0,0059 Grm. Sn oder 0,00766 Grm. NO_2.

5. Chamäleonlösung, deren Titer durch Eisenlösung bestimmt wurde.

Die bei der Analyse auszuführenden Operationen sind nun folgende:

Von der chemisch reinen, sorgfältig getrockneten Substanz werden etwa 0,2 Grm. abgewogen und in einem 100 Ccm.-Fläschchen mit 10 Ccm. obiger Zinnchlorürlösung versetzt. Nachdem diese Mischung eine Zeit lang erwärmt worden ist, lässt man sie schnell erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke an und schüttelt um. Davon werden 10 Ccm. in ein Becherglas pipettirt und mit obiger Soda-Seignettesalzlösung so lange versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich gerade wieder klar löst. Nach Zusatz von etwas Wasser und einigen Tropfen des filtrirten Stärkekleisters wird nun unter stetem Umrühren mit der Jodlösung so lange titrirt, bis gerade bleibend Violettfärbung eintritt.

Z. B. Metanitrosulfobenzolsaures Natrium, $C_6H_4NO_2.SO_3.Na$, 0,174 Grm. mit 10 Ccm. $SnCl_2$ versetzt, erwärmt und mit Wasser auf 100 Ccm. verdünnt. 10 Ccm. dieser Mischung, in welcher also 1 Ccm. Zinnlösung enthalten ist, erforderten zur Angabe des nicht zur Einwirkung gelangten $SnCl_2$ 14 Ccm. einer 0,1-Jodlösung, wovon 18,6 Ccm. einem Ccm. Zinnlösung entsprachen.

Es waren also 18,6—14 = 4,6 Cm. Jodlösung erforderlich, um die Menge des oxydirten Zinnchlorürs anzugeben.

Die Berechnung der in der Substanz enthaltenen Quantität NO_2 ist nach den schon angeführten Formeln mit Hülfe des Kettensatzes leicht auszuführen.

$$1.\quad C_6H_4SO_3Na\,\frac{NO_2}{46} + \frac{3Sn}{3.118 = 354}\,Cl_2 + 6HCl =$$

$$C_6H_4SO_3NaNH_2 + 3SnCl_4 + 3\,aq.$$

$$2.\quad \frac{2\,Sn}{2.118}\;Cl_2 + \frac{2\,J_2}{4.127} = SnCl_4 + SnJ_4.$$

$$59 : 127$$

1 Ccm. J = 0,0059 Grm. Sn und 354 Grm. Sn = 46 Grm. NO_2.

NO_2	100 Grm. Substanz,
0,174	4,6 Ccm. 0,1-Jodlösung,
1 Ccm.	0,0059 Grm. Zinn,
354	46 Grm. NO_2.

$$\frac{4{,}6 \cdot 0{,}76666}{0{,}174} = 20{,}27\ \%\ NO_2$$

Berechnet: 20,44 %.

Gleich günstige Resultate lieferten folgende Analysen:

Paranitrosulfobenzolsaures Kalium, $C_6H_4.SO_3K.NO_2$.

0,1555 Grm. Substanz. 1 Ccm. $SnCl_2$ entsprach 18,6 Ccm. Jodlösung, davon waren 14,75 Ccm. beim Titriren erforderlich.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	19,087	18,98 %.

Nitrosulfotoluolsaures Kalium, $C_7H_6NO_2SO_3K$.

0,0878 Grm. Substanz. 1 Ccm. $SnCl_2$ = 19 Ccm. Jodlösung, davon 17 Ccm. verbraucht.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	17,79	17,49 %.

[1]) Limpricht fand 20,26 %; Heinzelmann 20,53 %; Ber. 11, 37.

Nitrometabrombenzoësäure, $C_6H_3COOHBrNO_2$.

a) 0,1585 Grm. Substanz. 1 Ccm. $SnCl_2$ = 18,9 Ccm. Jodlösung, davon erforderlich 14,7 Ccm.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	18,699	20,314 %.

Die Differenz von 1,615 % ist ungefähr der Hälfte Brom gleich, das bei der Reduction aus der Verbindung frei wurde, nämlich

$$\frac{1}{2} \cdot 3{,}252\ \% = 1{,}626\ \%.$$

b) Da die Einwirkung sich als zu heftig erwies, so erwärmte ich gerade bis zum Aufschäumen.

0,1665 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 18,8 Ccm. Jodlösung, davon 14,8 Ccm. verbraucht.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	18,699	18,418 %.

Um zu constatiren, ob Brom immer von diesem Reductionsmittel frei gemacht wird, behandelte ich parabromsulfobenzolsaures Baryum mit Zinnchlorürlösung. Nach dem Titriren ergab sich, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Dinitrosulfobenzolsaures Baryum, $(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Ba$.

Vor dem Versuche wurde das Baryum durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat zur Analyse verwandt.

a) 0,1142 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 18,4 Ccm. Jodlösung, davon 14,6 Ccm. beim Titriren verbraucht.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	29,16	25,46 %.

Ich schrieb diese Differenz von 3,7 % einer nicht ganz hinreichend langen Einwirkung zu und fand nach einem drei Minuten langen Kochen in der That ein befriedigendes Resultat.

b) Es waren beim Titriren 14,1 Cm. erforderlich.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	29,16	28,867 %.

Wie aus den bisher angeführten Versuchen hervorgeht, ist die Zinnlösung nicht beständig, sondern oxydirt sich, und zwar bei der eben angewandten täglich um so viel, wie etwa 0,1 Ccm. einer 0,1-Jodlösung angiebt. Denn es waren zu

1 Ccm. der frisch bereiteten Zinnlösung 19 Ccm. Jod erforderlich, am folgenden Tage 18,9 Ccm., am dritten 18,8 Ccm., am fünften 18,6 Ccm. und am siebenten 18,4 Ccm. Jodlösung. Daher musste vor den Versuchen stets der Titer der Zinnlösung durch die Jodlösung festgestellt werden. Die Jodlösung hielt sich sehr lange unverändert, ebenso die Chamäleonlösung, erstere wurde durch eine frisch bereitete unterschwefligsaure Natriumlösung, letztere durch eine Eisenoxydulammoniumsulfatlösung controllirt.

Nicht alle Substanzen lassen sich mit Jodlösung titriren; so besonders Nitroderivate der Phenole und des Naphtalins nicht, da sich die Flüssigkeit von hellroth bis tief braunroth verdunkelt und somit eine Endreaction nicht erkennen lässt.

Bei Dinitrophenol, $C_6H_3HO(NO_2)_2$, z. B. erhielt ich folgende sehr verschiedene Resultate.

a) 0,173 Grm. Subst. erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 18 Ccm. Jodlösung, davon beim Titriren erforderlich 9,4 Ccm.

NO_2	Berechnet:	Gefunden:
	50	32,33 %.

b) 0,149 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,95 Ccm. Jodlösung, davon beim Titriren 10,25 Ccm. erforderlich.

Gefunden: 37,502 %.

c) 0,1735 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,95 Ccm. Jodlösung, davon beim Titriren 8,6 Ccm. erforderlich.

Gefunden: 42,42 %.

d) 0,2085 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,55 Ccm. Jodlösung, davon beim Titriren 5 Ccm. erforderlich.

Gefunden: 46,147 %.

e) 0,2 Grm. Subst. erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,5 Ccm Jodlösung, davon beim Titriren 7,6 Ccm. erforderlich.

Gefunden: 38 %.

Eine charakteristische Färbung ist also nicht zu fixiren. Daher versuchte ich, mit Chamäleonlösung zu titriren und zwar direct, wodurch sich ganz befriedigende Resultate herausstellten.

Orthonitrophenol, $C_6H_4HONO_2$.

0,121 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 19 Ccm. Jodlösung und 17,2 Ccm. Chamäleonlösung, wovon 12,5 Ccm. verbraucht wurden.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	33,0935	32,94 %.

Metadinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$.

0,223 Grm. Subst. erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 19 Ccm. Jodlösung und 17,2 Ccm. Chamäleonlösung; davon wurden 3,1 Ccm. Jod- und 2,8 Ccm. Chamäleonlösung verbraucht.

	Berechnet:	Gefunden:	
NO_2	54,762	54,663	54,6877 %.

Nitrotribromsulfobenzolsaures Kalium, $C_6HNO_2Br_3SO_3K$.

0,254 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17 Ccm. Jodlösung und 13,2 Ccm. Chamäleonlösung, davon 13,5 Ccm. Jod- und 10,8 Ccm. Chamäleonlösung erforderlich.

	Berechnet:	Gefunden:	
NO_2	9,623	10,504	9,328 %.

Wie Rieth (Volumetrie S. 291) angiebt, geht die Reaction der Chamäleonlösung auf Zinnchlorür nicht bis zu Ende. Sie bleibt aber unter Umständen, wie aus der Uebereinstimmung vorstehender Resultate ersichtlich, an einer Grenze stehen. Ein ungenügendes Resultat ergab Nitrotoluol, $C_7H_7NO_2$.

0,123 Grm. Subst. erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,15 Ccm. Jodlösung und 13,6 Ccm. Chamäleonlösung, wovon erforderlich waren 11,8 Ccm. Jodlösung und 9,6 Ccm. Chamäleonlösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
NO_2	33,5766	33,3466	31,447 %.

Diese Differenz veranlasste mich, einige Versuche über die Grösse der directen Oxydation von Zinnchlorür mit Chamäleon anzustellen im Vergleich zu der Einwirkung einer $^1/_{20}$-Jodlösung auf dieselbe Zinnlösung.

20 Ccm. $^1/_{20}$-Jodlösung = 10 Ccm. 0,1-Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

20 Ccm. 0,1-Chamäleonlösung = 20 Ccm. 0,1-Lösung von Eisenoxydulammoniumsulfat.

1 Ccm. $SnCl_2$ = 39,6 Ccm. Jodlösung.

1 Ccm. $SnCl_2$ = 39,5 Ccm. Jodlösung.

0,5 Ccm. $SnCl_2$ = 19,8 Ccm. Jodlösung } = 0,11682 Grm. Sn pro
0,5 Ccm. $SnCl_2$ = 19,8 Ccm. Jodlösung } 1 Ccm.

1 Ccm. $SnCl_2$ = 18 Ccm. Chamäleonlösung = 0,1062 Grm. Sn = 90,91 %.

1 Ccm. $SnCl_2$ = 17,6 Ccm. Chamäleonlösung = 0,10384 Grm. Sn = 88,89 %.

1 Ccm. $SnCl_2$ = 17,5 Ccm. Chamäleonlösung = 0,10325 Grm. Sn = 88,38 %.

2 Ccm. $SnCl_2$ = 2·17,8 Ccm. = 0,10502 Grm. Sn = 89,04 % = 35,6 Ccm. Chamäleonlösung.

2 Ccm. $SnCl_2$ = 35 Ccm. Chamäleonlösung = 2·17,5 Ccm. Chamäleonlösung.

2 Ccm. $SnCl_2$ = 36 Ccm. Chamäleonlösung = 2·18 Ccm. Chamäleonlösung.

Die Differenz zwischen dem von der Jodlösung und dem von der Chamäleonlösung angegebenen Zinngehalte ist für

1.	2.	3.	4.
18 Ccm.	17,8 Ccm.	17,6 Ccm.	17,5 Ccm.
− 9,09 %;	− 10,96 %;	− 11,11 %;	− 11,62 %
1,87 %	0,15 %	0,51 %.	

Diese Differenzen sind absolut genommen sehr beträchtlich, wie auch schon aus den angegebenen Cubikcm. obiger Versuche ersichtlich, jedoch unter sich bisweilen verschwindend oder doch sehr gering, so dass, wenn man, wie ich es beim directen Titriren mit Chamäleonlösung that, den Titer der Zinnlösung in Cubikcm. von Chamäleon feststellt, von dieser Zahl die bei der Analyse gefundenen Cubikcm. Chamäleonlösung subtrahirt und die Differenz auf Cubikcm. der Jodlösung berechnet, sich richtige Resultate herausstellen.

Nachfolgende Analysen wurden nun nach Rieth's Vorschrift (Volumetrie S. 290) mit Einschaltung von Eisenchlorid ausgeführt.

Nitrodibromsulfobenzolsaures Ammonium, $C_6H_2NO_2Br_2SO_3NH_4$.

0,2727 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ = 16,9 Ccm. Chamäleonlösung, davon waren erforderlich 12,7 Ccm. Chamäleonlösung.

	Berechnet:	Gefunden:
	12,07	11,95 %.

Metanitrosulfobenzolamid, $C_6H_4NO_2SO_3NH_2$.

a) 0,1975 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 18,4 Ccm. Jodlösung, wovon 18 Ccm. beim Titriren verbraucht wurden.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	22,77	20,98 %.

Da diese Differenz von 1,79 % leicht der Flüchtigkeit der Substanz zu vindiciren ist, so wurde im verschlossenen Gefäss erwärmt.

b) 0,281 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ = 17,15 Ccm. Jodlösung, wovon 9 Ccm. erforderlich.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	22,77	22,286 %.

Mit Chamäleon titrirt, ergab 22,26 %.

Der Verschluss mit einem Korken war jedenfalls nicht genügend, um nicht etwas Substanz in Dampfform entweichen zu lassen.

Ein weit ungünstigeres Resultat lieferte

Nitroanilin, $C_6H_4NO_2NH_2$.

a) 0,197 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 18,2 Ccm. Jodlösung, wovon 10,45 Ccm. verbraucht wurden.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	33,333	29,966 %.

b) 0,063 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 18 Ccm. Jodlösung, wovon 16,3 Ccm. erforderlich.

Gefunden: 20,688 %.

c) 0,201 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,55 Ccm. Jodlösung, wovon 11,25 Ccm. verbraucht.

Gefunden: 23,985 %.

Um den Gedanken auszuschliessen, dass die Differenz vielleicht von einem Eintritt von Jod in die Verbindung herrühre, wurde mit Chamäleonlösung titrirt und gefunden 24,1 %, also fast übereinstimmend.

d) Ein letzter Versuch mit sorgfältig verschlossenem Gefässe hatte keinen besseren Erfolg.

0,1955 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ = 17,15 Ccm. Jodlösung, wovon 10,35 Ccm. verbraucht.

Gefunden: 26,62 %.

Diesen Uebelständen ist leicht dadurch abzuhelfen, dass man ein kleines, an einem Ende zugeschmolzenes Röhrchen, in dem die abgewogene Substanz sich befindet, in ein grösseres Glasrohr bringt, dazu Zinnchlorür fliessen lässt, das offene Ende desselben zuschmilzt und nun im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Nach diesem Verfahren geht die Reaction sehr exact vor sich.

Limpricht fand für:

Nitranilin 33,1 % NO_2.

Berechnet: 33,3 %.

Nitrotoluol, $C_7H_7NO_2$, 33,4 % NO_2.

Eine von mir ausgeführte Analyse ergab 33,3466 % NO_2.

Berechnet: 33,5766 %.

0,123 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 17,15 Ccm. Jodlösung, wovon 11,8 Ccm. verbraucht wurden.

Flüssiges Metanitrotoluol ergab mit Jodlösung 27,608 %. Wahrscheinlich lag hier eine unreine Substanz vor.

Sehr günstige Resultate erhielt Spiegelberg beim Analysiren seiner Nitroverbindungen nach diesem verbesserten Verfahren (Dissertation S. 17).

Paranitrobrombenzol, $C_6H_4.NO_2.Br$, 23 % NO_2.

Berechnet: 22,7 %.

Dinitrobrombenzol, $C_6H_3NO_2.Br_2$, 37,03 % NO_2.

Berechnet: 37,24 %.

Nitrobrombenzolsulfonsaures Kalium,

$C_6H_3.NO_2.Br.SO_3K$.

	Gefunden:	Berechnet:
NO_2	14,88	14,84 %.

Mahrenholz bestimmte die bei der Reduction einer Azosulfobenzolsäure zur Hydrazosäure verbrauchte Menge Zinnchlorür nach dieser Methode und fand, dass bei der Einwirkung

a) einer sauren Zinnlösung

0,878 Grm. Natriumsalz brauchten 0,2655 Grm. Sn.

b) einer alkalischen Zinnlösung

1,15 Grm. Natriumsalz brauchten 0,3481 Grm. Sn.

	Berechnet:	Gefunden:		
Sn	30,5	30,2	30,2 %	verbraucht
H	0,518	0,512	0,512 „	aufgenommen.

(A. a. O. S. 41).

Schliesslich will ich noch zweier Fälle Erwähnung thun, wo diese Methode nicht anwendbar war.

Trinitrophenol, $C_6H_2HO(NO_2)_3$.

0,216 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 26,2 Ccm. Chamäleonlösung, wovon das eine Mal 17,3 Ccm., das andere Mal 17,2 Ccm., also im Mittel 17,25 Ccm. erforderlich waren.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	60,26	31,77 %.

Diese sehr beträchtliche Differenz rührt sehr wahrscheinlich daher, dass das entstandene Triamidophenol sich beim Titriren oxydirt. Eine Endreaction beim Titriren mit Jodlösung war nicht wahrnehmbar.

Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$.

0,192 Grm. Substanz erforderten 1 Ccm. $SnCl_2$ und 26 Ccm. Chamäleonlösung, wovon das eine Mal 21,4 Ccm., das andere Mal 21,6 Ccm., also im Mittel 21,5 Ccm. verbraucht wurden.

	Berechnet:	Gefunden:
NO_2	26,59	17,97 %.

Die Differenz konnte von einer Oxydation des entstandenen Naphtylamins beim Titriren herrühren, daher wurde der Versuch angestellt mit

Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$.

0,18 Grm. Substanz, dazu 5 Ccm. $SnCl_2$, auf 200 Ccm. aufgefüllt, wovon 10 Ccm. erforderten 12,6 Ccm. Chamäleonlösung. Es kämen demnach auf 1 Ccm. $SnCl_2$ 50,4 Ccm. Chamäleon, während nur 26 Ccm. Chamäleon für 1 Ccm. $SnCl_2$ erforderlich waren; also wurden die übrigen 24,4 Ccm. in der That zur Oxydation des Naphtylamins verbraucht. Jodlösung liess keine Endreaction wahrnehmen.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass wider Erwarten diese sonst so bequeme Methode der Analyse leider nicht auf alle Nitroverbindungen anwendbar ist; so namentlich nicht auf Pikrinsäure, Nitronaphtalin und solche Verbindungen, in denen sich ausser der NO_2-Gruppe noch andere, leicht reducirbare Elemente oder Atomgruppen befinden.

Bei Anwendung dieser Methode verfahre man folgendermaassen: Zunächst titrire man mit Jodlösung. Ist die Endreaction dabei nicht scharf zu erkennen, so titrire man mit Chamäleonlösung nach Rieth's Vorschrift. Zeigt sich auch hier keine Endreaction, dann muss man zu den bekannten Methoden greifen.

Zur Kenntniss des Jodes und der Farbe der Jodlösungen;

von

Wilhelm Vaubel.

Bei meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Jodes auf die Phenole[1]) machte ich eine Beobachtung, die wohl verdient, näher beschrieben zu werden, und über die, soweit ich unterrichtet bin, bisher noch nichts veröffentlicht worden ist. Wenn man nämlich festes Jod in Wasser einträgt, in welchem sich eine geringe Menge Phenol befindet, so überzieht sich die vorher metallglänzende Oberfläche des Jodes mit einer dünnen matten Schicht, die wahrscheinlich aus einem Anlagerungsprodukt des Phenols an Jod besteht, und die das Jod in einen inactiven Zustand versetzt. Das so behandelte Jod löst sich, soweit seine Oberfläche derartig umgewandelt ist, nur schwierig in Natronlauge, sowie in organischen Lösungsmitteln. Besonders die Carbolsäure zeigt sich in dieser Weise activ, während andere untersuchte Phenole, sowie andere organische Substanzen dies in geringerem Grade thun. Da nur minimale Mengen Phenol zur Umwandlung nothwendig sind, so kann auch die angelagerte Schicht nur äusserst gering sein und somit dem analytischen Nachweis leicht entgehen. Man kann unter Umständen in die Versuchung kommen, ein derartig behandeltes Jod nicht als solches anzuerkennen, und glaubte ich deshalb nicht zögern zu sollen, von meiner Beobachtung Mittheilung zu machen.

Im Allgemeinen unterscheidet man unter den, das Jod auflösenden Flüssigkeiten zwei verschiedene Reihen, nämlich einmal solche Verbindungen, bei denen die Jodlösung eine violette, und dann solche, bei denen die Jodlösung eine gelbe bis braune Farbe zeigt. Man hat verschiedene Erklärungsversuche gemacht, die Farbe der Jodlösung in Abhängigkeit von der Grösse der Jodmoleküle zu bringen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dies nicht die Ursache der verschiedenen Farbe der Jodlösungen

[1]) W. Vaubel, Chem. Ztg. 24, 1059 u. 1077, 1900.

sein kann, da die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode Werthe ergaben, welche dem doppelten Atomgewicht, also der Molekularformel J_2 entsprechen.[1]) Dagegen zeigt eine Jod-Jodkaliumlösung keine Gefrierpunktserniedrigung, weil das Jod anscheinend mit dem Jodkalium eine chemische Verbindung eingeht.[2])

Zunächst galt es festzustellen, welche Verbindungen eine violette und welche eine gelbe, bezw. rothe Jodlösung liefern, da eine ausführlichere Untersuchung bisher darüber nicht vorhanden ist. Da jedoch das Auge allein in vielen Fällen nicht hinreicht, eine Entscheidung zwischen Roth und Violett zu treffen, wurde das Spektroskop zu Hülfe genommen.

Das Jod selbst lässt in dampfförmigem Zustande nur rothes und blaues Licht durch, so dass die Farbe des Joddampfes in Wirklichkeit als blauroth oder rothblau angesehen werden muss. Je nach der Temperatur des Joddampfes zeigt sich die Entfernung zwischen dem rothen und blauen Streifen verschieden, und zwar vergrössert sich dieselbe mit zunehmender Temperatur.

Die Lösungen des Jodes verhalten sich in der Art verschieden, dass violette Lösungen sich in gleicher Weise wie der Joddampf verhalten, also rothes und blaues Licht hindurch lassen. Dagegen zeigt sich bei den gelblichen bis braunen Lösungen der blaue Streifen nicht mehr, sondern es tritt nur Roth, Gelb und Grün auf. Mit zunehmender Concentration verschwindet auch Gelb und Grün, und zwar das Grün zuerst, und es bleibt nur das Roth. Auch giebt es einige Flüssigkeiten, die selbst in verdünnter Lösung nur den rothen Farbenstreifen zeigen. Die hierher gehörigen Verbindungen schwächen allerdings schon für sich allein das violette Ende des Spectrums mehr oder weniger stark.

Eine violette Lösung, bezw. den rothen und blauen Streifen im Spectralapparat zeigen nun folgende Verbindungen:

---

[1]) Vgl. E. Beckmann, Zeitschr. physik. 5, 76, 1890; J. Hertz, das. 6, 358, 1890.

[2]) Vgl. M. Le Blanc u. A. A. Noyes, das. 6, 401, 1890; E. Paternò u. A. Peratoner, Rendic. dell' Acad. dei Lincei (4) 6, 303, 1890.

Schwefelkohlenstoff, CS_2,
Chloroform, $CHCl_3$,
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4,
Aethylbromid, C_2H_5Br,
Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$,
Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$,
Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$,
Chlorbenzol, C_6H_5Cl,
Chloral, CCl_3CHO,
Monochloressigsäure, $CH_2ClCOOH$,
Trichloressigsäure, CCl_3COOH,
Benzoylchlorid, C_6H_5COCl,
Petroläther $(C_nH_{2n+2})_x$,
Paraffin. liquid. „
Benzol, C_6H_6,
Toluol, $C_6H_5CH_3$,
Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$,
Cumol, $C_6H_5.CH:(CH_3)_2$,
Cymol, $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$,
Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$.

In verdünnter Lösung einen rothen, gelben und grünen Streifen, der mit Zunahme der Concentration bis auf Roth zurückgeht, zeigen folgende Verbindungen:

Methylalkohl, CH_3OH,
Aethylalkohol, CH_3CH_2OH,
Propylalkohol, $C_2H_5CH_2OH$,
Butylalkohol, $C_3H_7CH_2OH$,
Amylalkohol, $C_4H_9CH_2OH$,
Glykol, $CH_2OH.CH_2OH$,
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$,
Ameisensäure, $HCOOH$,
Essigsäure, CH_3COOH,
Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$,
Buttersäure, C_3H_7COOH,
Milchsäure, $C_2H_4.(OH)COOH$,
Oelsäure, $C_{17}H_{33}.COOH$,
Essigsaures Methyl, CH_3COOCH_3,
Ameisensaures Amyl, $HCOOC_5H_{11}$,
Baldrians. Amyl, $C_4H_9COOC_5H_{11}$,
Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$,
Butyläther, $(C_4H_9)_2O$,
Aceton, $(CH_3)_2CO$,
Acetal, $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$,
Formaldehyd, $HCHO$,
Benzaldehyd, C_6H_5CHO,
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$,
Anilin, $C_6H_5NH_2$,
o-Toluidin, $C_6H_4(NH_2)CH_3$,
Monomethylanilin, $C_6H_5NHCH_3$,
Benzylanilin, $C_6H_5NHC_6H_5CH_2$,
Pyridin, C_5H_5N,
Jod-Jodkaliumlösung.

Auch in verdünnter Lösung nur einen rothen Streifen zeigen:

Propylbromid, C_3H_7Br,
Propylenbromid, $C_3H_6Br_2$.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich also folgende allgemeine Regeln:

1. In den sog. violetten, bezw. den blaurothen Lösungen vermag den Absorptionsstreifen entsprechend das Jodmolekül dieselben Schwingungen auszuüben, wie im dampfförmigen Zustande. Hierzu gehören ausser der Lösung in Schwefelkohlenstoff, besonders diejenigen in Kohlenwasserstoffen, sowie fast durchweg in halogenhaltigen Verbindungen. Einige Ausnahmen unter den halogenhaltigen Verbindungen finden sich in der dritten Gruppe. Dagegen ist beson-

ders beachtenswerth, dass der Eintritt von Halogen bei Mono- und Trichloressigsäure sowie dem Chloral den Uebertritt in die erste Gruppe bedingt, in dem der Einfluss des Halogens den des anderen Restes, welcher im entgegengesetzten Sinne wirkt, überwiegt.

2. Zu den Verbindungen der zweiten Gruppe gehören also hauptsächlich sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, deren Gehalt an diesen Elementen anscheinend dem Jodmolekül derartige Schwingungen aufnöthigt, dass auch der blaue Streifen absorbirt wird. Man kann diese Erscheinung nicht auf die etwa vorhandene Association der Flüssigkeitsmoleküle unter sich zurückführen, da dieselbe wohl bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen als vorhanden angesehen werden muss, nicht aber bei den stickstoffhaltigen.[1]) Dagegen sind Stickstoff und Sauerstoff Elemente, die verschiedenartige Werthigkeiten besitzen und demgemäss Anlagerungsprodukte bilden können in gleicher Weise, wie dies bei der Jod-Jodkaliumlösung der Fall ist.

Erwähnenswerth ist noch das Verhalten der Lösungen des Jodes in concentrirter Schwefelsäure. In ganz concentrirter Säure (von ca. 83 % an) ist die Farbe der Lösung violett, geht beim Verdünnen in Gelb über, etwa bei einer Concentration von ca. 66 % H_2SO_4, und wird mehr bräunlich bei ca. 42 % H_2SO_4.

In Salpetersäure ist die Lösung des Jodes gelblich, ebenso bekanntlich in Wasser. Um so auffallender ist das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure. Das Absorptionsspectrum zeigt allerdings nicht den blauen Streifen mehr, sondern nur noch Roth, Gelb und Grün, während bei der gelben Lösung das Grün noch mehr geschwächt ist. Die Umwandlung der Farbe der Jodlösung mit der Verdünnung entspricht auch dem sonstigen Verhalten der concentrirten Schwefelsäure, auf welches ich bereits in einer früheren Mittheilung hingewiesen habe.[2])

[1]) Vgl. W. Vaubel, dies. Journ. [2] 57, 337, 1898.
[2]) W. Vaubel, das. 62, 141, 1900.

Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.

I. Studien zur Ueberführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo;

von

H. Erdmann.

Nachdem ich in Gemeinschaft mit meinem Bruder beobachtet hatte, dass Anthranilsäure bei der Verseifung gewisser ätherischer Oele erhalten wird[1]), war man berechtigt, diese Säure als einen bemerkenswerthen Baustein für die Bildung zahlreicher wichtiger stickstoffhaltiger Pflanzenstoffe aufzufassen. Hatten Doebner und Miller[2]) Chinolinbasen in Anthranilsäurederivate umgewandelt, so liess sich umgekehrt aus dem im Orangenblüthenöl von uns nachgewiesenen Anthranilsäuremethylester durch Anbau zweier Kohlenstoffatome sehr leicht Dioxychinolin erhalten.[3]) Von noch grösserem Interesse erschien es aber, die Bedingungen zu studiren, unter denen Carboxyl und Amid der Anthranilsäure durch ein einziges Kohlenstoffatom zum Nebenringe zusammengeschweisst werden können. Hatte doch die alte Beobachtung von Fritzsche[4]) über die Bildung dieser Säure beim Kochen von Indigo mit Kalilauge bereits durch die Synthese des Indigos aus Anthranilsäure mit Chloressigsäure neuerdings eine Ergänzung gefunden, die für unsere Farbenindustrie trotz des wenig glatten Verlaufs des praktisch nur unter Anwendung sehr hoher Temperaturen durchführbaren Prozesses eine grosse Bedeutung erlangte.

Zunächst ging ich vom Anthranilsäuremethylester aus und condensirte ihn mit Ameisensäureester sowie mit Formaldehyd.

---

[1]) E. u. H. Erdmann, Zur Kenntniss des Neroliöles, Ber. (1899), 32, 1213.

[2]) Das. (1886), 19, 1195.

[3]) H. Erdmann, γ-Oxycarbostyril aus Anthranilsäure, das. (1899), 32, 3570. [4]) Ann. Chem. (1841), 39, 83.

o-Amidobenzoylameisensäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\text{-}COOC_2H_5\end{cases}.$$

Ameisensäureester wirkt auf Anthranilsäurester unter ähnlichen Bedingungen ein wie Essigester.[1]) 15 Ccm. geschmolzener Anthranilsäuremethylester (vom Siedep. 142° bei 22 Mm.) wurden mit 60 Ccm. Ameisensäureäthylester vermischt und unter äusserer Kühlung mit Eis 2,3 Grm. Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Die Einwirkung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft; man vollendet sie, indem man den entstandenen dicken Brei auf dem Wasserbade am Rückflusskühler noch eine halbe Stunde lang im Sieden erhält, und kann dann den überschüssigen Ameisensäuremethylester abdestilliren.[2])

Der gelbe Destillationsrückstand wird in 50 Ccm. Eiswasser aufgenommen, dem vorher 8 Ccm. Eisessig zugegeben ist, und einige Minuten auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Dabei scheidet sich ein schweres Oel ab, welches gar nicht mehr nach Anthranilsäuremethylester riecht. Man nimmt es mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt im Vacuum. Bei etwa 40° ging nur etwas Essigsäure über, dann zwischen 150° und 180° ein dickes, fast farbloses Oel (12½ Grm.); bei höherem Erhitzen zersetzte sich der Rückstand unter Gasentwicklung. Das Hauptdestillat (12½ Grm.) erstarrt beim Stehen langsam, schnell beim Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure, zu Nadeln vom Schmelzp. 49°, welche die Zusammensetzung eines o-Amidobenzoylameisensäureäthylesters, $H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}COOC_2H_5$, zeigten. Auch der ölig gebliebene Theil bestand im Wesentlichen aus der gleichen Verbindung.

[1]) Ber. (1899), **32**, 3570.

[2]) Der so zurückgewonnene Ester (40 Ccm.) zeigte bei 18° das spec. Gew. 0,885, der angewandte, von Kahlbaum bezogene Ameisensäureäthylester dagegen unter gleichen Umständen 0,912. Danach scheint theilweise jene Zersetzung des Ameisensäureäthylesters eingetreten zu sein, welche nach der Gleichung

$$HCOOC_2H_5 = CO + C_2H_5OH$$

zu Kohlenoxyd und Aethylalkohol führt (Geuther, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 656).

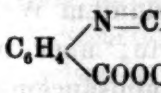
I. 0,2774 Grm. krystallisirter o-Amidobenzoylameisensäureester gaben 0,6312 Grm. CO_2 und 0,1458 Grm. H_2O.

II. 0,2382 Grm. des ölig gebliebenen Theiles gaben 0,5421 Grm. CO_2 und 0,1338 Grm. H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N = 191,7$:	Gefunden:	
	I. (fest)	II. (ölig)
62,16	62,09	62,10 %
5,74	5,88	6,28 „ .

Der o-Amidobenzoylameisensäureäthylester bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 49°, die sich in concentrirter Salzsäure auflösen und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz unverändert wieder ausfallen. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Nitrit geht die Substanz allmählich in Lösung. In der Flüssigkeit befindet sich dann eine Diazoverbindung, die mit α-Naphtol einen gelbrothen unlöslichen Farbstoff liefert. Beim Umkochen trübt sie sich und scheidet ein nach Gaultheria riechendes Oel ab. Durch Verseifung des Esters gelang es nicht, die freie o-Amidobenzoylcarbonsäure zu erhalten; es wurde nur Anthranilsäure in Gestalt weisser, süss schmeckender Prismen vom Schmelzpunkt 142° beobachtet. Freilich war bei der Verseifung Erwärmung nicht völlig vermieden worden.

Methylenanthranilsäuremethylester,



Die Einwirkung von Trioxymethylen auf Anthranilsäuremethylester in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natrium ergab eigelbe harzige Produkte, welche wenig zur weiteren Untersuchung einluden. Desto glatter verlief die Einwirkung der gewöhnlichen 40procent. Formaldehydlösung auf den Ester.[1])

Je 25 Ccm. geschmolzener Anthranilsäureester werden mit 25 Ccm. käuflicher Formaldehydlösung in einem Erlenmeyer'schen Kolben durchgeschüttelt, wobei die Temperatur binnen $^1/_4$ Stunde auf etwa 50° steigt; dann erstarrt alles zu einer weissen festen Krystallmasse, die nach einer Stunde mit viel Wasser herausgespült, zerrieben, abgesaugt und auf

[1]) Vergl. übrigens die abweichenden Resultate von H. Mehner (dies. Journ. 63, 244 flg.). E. v. Meyer.

porösen Thontellern getrocknet werden kann. Das meist noch ziemlich viel Wasser einschliessende Rohprodukt löst man am anderen Tage in 50 Ccm. warmen Chloroforms und filtrirt durch ein mit etwas Sand beschicktes Filter. Beim Abkühlen und langsamen Verdunsten erhält man grosse, farblose, compacte Krystalle, die, von der gelblichen Mutterlauge getrennt und mit etwas kaltem Chloroform gewaschen, direct rein sind und bei $116^1/_2$ Grad schmelzen. Die Ausbeute an umkrystallisirtem Produkt betrug 26 Grm.

I. 0,1688 Grm. gaben 0,0117 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O.
II. 0,1602 Grm. gaben 0,3890 Grm. CO_2 und 0,0818 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$ = 162,0:	Gefunden: I.	II.
C	66,25	66,55	66,27 %
H	5,56	5,67	5,71 „.

Der Methylenanthranilsäuremethylester ist leicht löslich in heissem Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Weingeist, wenig in Wasser, mit dessen Dämpfen er jedoch etwas flüchtig ist. Warme verdünnte Salzsäure nimmt ihn unter Gelbfärbung leicht auf. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt eine fluorescente Rothfärbung ein, die bei Zugabe wasserfreien Natriumacetats schliesslich bräunlich wird. Aus dem Reactionsprodukt konnte ein Körper isolirt werden, der aus verdünntem Weingeist in Prismen vom Schmelzp. $94^1/_2{}^0$ krystallisirte, aber nicht weiter untersucht worden ist. Mit Acetanthranilsäuremethylester, der erst bei 101^0 schmilzt, kann diese Substanz nicht wohl identisch sein.

Einwirkung von Brom und von Bromwasserstoff. — Löst man 1 Grm. Methylenanthranilsäuremethylester in 10 Ccm. Chloroform und leitet Bromwasserstoffgas ein, so fällt unter spontaner Erwärmung ein schwefelgelbes, körnig krystallinisches Pulver, welches, abgesaugt und mit Chloroform gut ausgewaschen, 0,6 Grm. wog und gegen 200^0 unter Aufschäumen und Gelbfärbung schmolz; es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und färbt sich an der Luft rasch dunkel orangegelb. Jedenfalls liegt hier das einfache Additionsprodukt vor; auf eine Analyse wurde verzichtet, da der Körper schon im Vacuum über Schwefelsäure Bromwasserstoff abspaltet. Sehr rasch findet diese Abspaltung

statt, wenn man das Produkt mit Wasser durchschüttelt; die Veränderung macht sich sogleich durch starke Erniedrigung des Schmelzpunktes bemerkbar. Das Dibromid des Methylenanthranilsäuremethylesters wird am bequemsten in der Weise hergestellt, dass man zu einer Lösung von 6 Grm. Ester in 30 Ccm. Chloroform eine Lösung von 2 Ccm. Brom in 10 Ccm. Chloroform langsam bei 0° eintropfen lässt. Die Bromlösung wird rasch entfärbt und nach beendigter Reaction scheiden sich beim Reiben mit einem Glasstabe reichlich Krystalle ab (6 Grm.), die bei etwa 184° zu einer intensiv violetten, bei wenig höherer Temperatur stark aufschäumenden Flüssigkeit schmelzen. Um diesen violetten Farbstoff in reichlicherer Menge zu gewinnen, wurde in einem Reagirröhrchen 1 Grm. des Dibromids im Oelbade zusammengeschmolzen und $^1/_2$ Stunde lang auf 175° erhitzt, wobei sich stetig ein Gas entwickelte, welches keinen Bromwasserstoff enthielt und sich als Kohlendioxyd erwies. Der entstandene Farbstoff war in Weingeist und auch in heissem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten harzig ab. Durch Kochsalz wird er leicht ausgesalzen. Es ist ein ausgesprochener Wollfarbstoff von rothvioletter Farbe, concentrirte Salzsäure färbt ihn gelbbraun, beim Verdünnen geht die braune Farbe in Himbeerroth über. Durch Soda wird er gefällt, beim Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit tritt ein scharfer acridinartiger Geruch auf. Dass der Farbstoff sehr leicht reducirbar ist und dass die Farbe bei der Zinkstaubprobe schon an der Luft langsam wiederkehrt, weist ebenfalls auf die Acridinreihe hin.

Das Dibromid des Methylenanthranilsäureesters löst sich ziemlich leicht in heissen absoluten Alkohol; die gelbe Lösung wird durch Natriumäthylat sofort entfärbt; beim Eindampfen hinterbleibt dann ein wasserlöslicher Rückstand. Auss der wässrigen Lösung lässt sich durch Essigsäure ein krystallinischer, fast weisser Niederschlag fällen, der dem Isatosäureanhydrid äusserlich nicht unähnlich ist, aber schon bei 205° unter starkem Aufschäumen schmilzt, während Isatosäureanhydrid sich erst bei etwa 248° zersetzt.

Einwirkung von Blausäure. — Blausäure wirkt auf Methylenanthranilsäureester nur sehr langsam ein. 2 Grm. des Esters, mit 5 Ccm. wasserfreier Blausäure übergossen,

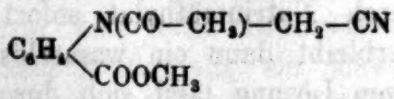
gingen trotz feiner Pulverung nicht in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen und öfterem Zerreiben des frittenden Krystallpulvers liess man die Blausäure verdunsten; der Rückstand war aber nur theilweise verändert und schmolz ganz inconstant zwischen 58° und 95°. Von weiteren Versuchen mit dem Ester wurde abgesehen, da die freie Anthranilsäure unter geeigneten Bedingungen ganz glatt mit Formaldehyd und Blausäure reagirte.

Indigo aus Acetanthranilidoacetonitrilmethylester.

Die Einwirkung von Formaldehyd und nascirender Blausäure auf freie Anthranilsäure habe ich durch Hrn. Dr. E. Kohner studiren lassen, der darüber in der nachfolgenden Abhandlung berichtet. Diese Untersuchung führte zu einer Reihe von Körpern, welche unter den bekannten Bedingungen, namentlich leicht mit Aetzkali bei Temperaturen oberhalb 200°, mehr oder weniger reichlich Indigo liefern.

Ich fand nun ferner, dass diejenigen Derivate des Anthranilidoacetonitrils

bereits bei relativ niedriger Temperatur in hoher Ausbeute Indigo liefern, in denen die beiden fett gedruckten Wasserstoffatome durch organische Reste ersetzt sind, und zwar das Carboxylwasserstoffatom durch Alkyl, das Imidwasserstoffatom durch einen Säurerest. Die einfachste Verbindung, welche diese Bedingungen erfüllt, scheint der unten (S. 401) beschriebene Acetanthranilidoacetonitrilmethylester



zu sein. Zur Ueberführung dieser Verbindung in ein hochgelbes wasserlösliches Kalisalz, das bei Luftzutritt unter energischer Sauerstoffabsorption in Indigo übergeht, genügt eine sehr kleine Menge Aetzkali und eine Temperatur, welche 50°—70° niedriger ist, als die für Phenylglycincarbonsäure als Mindesttemperatur erforderliche. Zur Mässigung der Reaction, zur Abhaltung des Luftsauerstoffs während des Schmelz-

processes, sowie zur Verhütung spontaner Temperaturerhöhung erwies es sich als zweckmässig, die Acetverbindung mit ihrem zehnfachen Gewicht geschmolzenen Naphtalins zu verdünnen.

Je 1 Grm. Acetanthranilidoacetonitrilmethylester vom Schmelzp. 83° wird mit 10 Grm. Naphtalin im Oelbade auf 150° erhitzt und 2 Grm. gepulvertes Aetzkali eingetragen. Unter fleissigem Rühren erhitzt man nun noch $1^1/_2$ Stunden weiter, indem man die Temperatur allmählich auf 170° steigen lässt. Nach dieser Zeit ist durch die Einwirkung des Aetzkalis aller Acetester der Naphtalinlösung entzogen; es hat sich eine dunkle, zähe Schmelze gebildet, von welcher das farblose Naphtalin abgegossen werden kann. Um die letzten Reste von Naphtalin zu entfernen, behandelt man die Schmelze mit Wasserdampf und saugt durch die so entstandene wässrige Lösung Luft, bis sich aller Indigo abgeschieden hat. Zur Vermeidung des Schäumens kann man dabei etwas Weingeist und Aether zugeben. Nun erhitzt man bis nahe zum Kochen und säuert mit 10 Ccm. ($^1/_{50}$ Mol.) verdünnter Salzsäure an. Dabei tritt der Geruch nach Essigsäure auf und der Indigo geht in eine leicht filtrirbare krystallinische Form über. Man sammelt ihn auf gewogenem Filter, wäscht mit Wasser und dann mit Weingeist, bis dieser farblos abläuft, trocknet und wägt. Der so erhaltene Indigo verdampft bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig in den bekannten purpurrothen Dämpfen, welche sich beim Erkalten wieder in der charakteristischen Form kupferglänzender Nadeln verdichten. Beim Glühen hinterlässt er keine Asche. Gegen Anilin, Chloroform, Nitrobenzol, Phenol, concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure zeigt der Körper das Verhalten des reinen Indigotins. Die Ausbeute beträgt aus 1 Grm. Acetester 0,27 Grm. des reinen Farbstoffes oder 48 % der Theorie. Phenylglycincarbonsäure, unter genau den gleichen Bedingungen mit Kalihydrat behandelt, giebt keine Spur von Indigo.

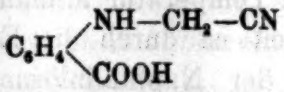
Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden im Mai 1899 begonnen und im September 1900 abgeschlossen.

II. Einwirkung von Formaldehyd und nascirender Blausäure auf Anthranilsäure;

von

E. Kohner.

Anthranilidoacetonitril,



140 Grm. Anthranilsäure werden in einem Kolben mit 120 Ccm. Eisessig durchgeschüttelt und von 100 Grm. feingepulvertem Cyankalium so viel unter Umschwenken und guter äusserer Kühlung mit Eiswasser oder Kältemischung eingetragen, bis das Dickwerden der Masse eine genügende Mischung nicht mehr zulässt. Dann lässt man von 100 Ccm. käuflichem Formaldehyd durch einen Tropftrichter so viel zufliessen, dass die dicke Masse wieder erweicht, und fährt mit dem abwechselnden Eintragen von Cyankalium und von Formaldehyd so lange fort, bis die angegebenen Mengen verbraucht sind. Dabei muss das Cyankalium immer im Ueberschuss vorhanden sein, da bei Mangel an Blausäure der Formaldehyd, der nur mit Anthranilsäureester glatt reagirt (vgl. Abhandlung I, S. 387), mit der freien Anthranilsäure zur Bildung unerquicklicher Produkte Veranlassung giebt. Durch gute Kühlung lässt sich leicht ein Entweichen von Blausäure vermeiden. Nachdem alles eingetragen ist, wird im Wasserbad $^1/_2$ Stunde lang auf 80°—90° erwärmt. Dabei findet, unter Schäumen und Entweichen von Dämpfen der überschüssigen Blausäure, Lösung zu einer braunen Flüssigkeit statt, in der aber sehr rasch wieder Abscheidung gelbbrauner krystallinischer Massen erfolgt. Nach dem Abkühlen wird die nach Blausäure und Methylaminbasen riechende Flüssigkeit fest.

Man schüttelt die Masse mit 500 Cm. Wasser im Kolben, spült auf ein Saugfilter und wäscht nach scharfem Absaugen mit 300 Cm. Wasser nach. Dieses hell gelbbraun gefärbte Rohprodukt wird in 500 Cm. heissem Wasser suspendirt, mit concentrirter Sodalösung in geringem Ueberschuss allmählich

versetzt, wobei Aufbrausen und Lösung erfolgt. In die filtrirte braune Lösung werden nach dem Erkalten unter Umrühren 120—130 Ccm. 25 procent. Salzsäure eingegossen, wobei sich ein gelblich weisser Niederschlag abscheidet. Derselbe wird scharf abgesaugt, dann in 100 Ccm. Wasser suspendirt und wieder abgesaugt. Es wurden auf diese Weise 141,5 Grm. eines nahezu farblosen Produktes erhalten, welches bei 179° bis 180° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in Wasser auch bei 100° schwer löslich, beim Erkalten scheiden sich gelbliche Krystallschüppchen aus; schwer löslich in Aether und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Essigäther, unlöslich in Benzol und Benzin. Mässig leicht löst sich der Körper in Alkohol beim Kochen. Man krystallisirt am besten entweder aus der 10 fachen Menge etwa 20 procent., oder der dreifachen Menge 96 procent. Weingeistes um; im ersteren Fall ist längeres Kochen erforderlich, um alles in Lösung zu bringen; man erhält gelbliche Krystallschüppchen, welche bei 181° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz lässt sich im Wasserbad unzersetzt trocknen.

I. 0,2046 Grm. Subst. gaben 0,4621 Grm. CO_2 u. 0,0899 Grm. H_2O.
II. 0,2039 Grm. gaben 0,4572 Grm. CO_2 und 0,0884 Grm. H_2O.
III. 0,2538 Grm. gaben 36,2 Ccm. Stickstoff bei 20° u. 752,9 Mm. Druck über 30 procent. Kalilauge.
IV. 0,1916 Grm. gaben 27,1 Ccm. Stickstoff bei 19,5° und 741,2 Mm. Druck über 30 procent. KOH.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$:	Gefunden:	
C	61,35	61,62	61,19 %
H	4,59	4,92	4,85 „
N	15,94	16,19	15,86 „.

Chemisches Verhalten. — Während das Nitril im Unterschied zur Anthranilsäure keine basischen Eigenschaften zeigt und sich selbst in concentrirter Salzsäure nicht löst, ist es eine kräftige Säure, welche Lackmus röthet und sich mit Basen zu Salzen verbindet. Sie löst sich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, namentlich beim Erwärmen, ohne dabei eine merkliche Zersetzung zu erleiden, und wird aus der Lösung ihrer Salze durch Mineralsäuren und Essigsäure als körniger Niederschlag gefällt; dagegen erleidet sie beim Erhitzen mit kaustischen Alkalien Zersetzung unter Abspaltung von Am-

moniak. Die verdünnte wässrige, alkoholische und ätherische Lösung fluorescirt mit violetter Farbe, was als eine gemeinschaftliche Eigenschaft der Anthranilsäuregruppe zu betrachten ist.

Zur näheren Charakteristik der Verbindung wurde zunächst das Natrium-, Silber- und Kupfersalz dargestellt.

Natriumsalz. — 20 Grm. aus Soda umgelöster Substanz wurden mit 9,6 Grm. Natriumcarbonat und 25 Ccm. Wasser in Lösung gebracht. Die heiss filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen von Krystallnadeln. Es wurden nach Absaugen und Waschen mit wenig Wasser 24 Grm. lufttrocknen, etwas bräunlich gefärbten Salzes erhalten. Davon wurde eine kleine Menge im doppelten Gewicht Wasser gelöst, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Nach ungefähr 2 Tagen hatten sich schmale, bis zu 2 Cm. lange Prismen von gelblicher Farbe gebildet. Die Analyse gab Zahlen, welche auf das Salz der einbasischen Säure $C_9H_8N_2O_2$ mit einem Krystallwassergehalt von $5H_2O$ stimmen, welch' letzteres schon im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure abgegeben wird, ohne dass die Gestalt der Krystalle sich sichtbar ändert.

0,7686 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,2414 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_7N_2O_2Na + 5H_2O$:	Gefunden:
H_2O	31,27	31,41 %.

0,2218 Grm. wasserfreies Salz gaben nach Einäscherung und Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0776 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_9H_7N_2O_2Na$:	Gefunden:
Na	11,62	11,35 %.

Silbersalz. — Das Silbersalz wird dargestellt, indem man einmal aus Soda umgelöstes Produkt in der annähernd berechneten Menge verdünntem Aetzammoniak (z. B. vom Molekularvolumen 250 Ccm.) löst; einen etwa vorhandenen Ueberschuss von Ammoniak durch Abdampfen am Wasserbad entfernt und die filtrirte Lösung mit concentrirter Lösung von Silbernitrat in geringem Ueberschuss fällt. Man erhält so ein weisses, ziemlich beständiges Pulver, das bei 80° getrocknet wird.

0,3330 Grm. Substanz gaben 0,1269 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_7N_2O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	38,11	38,11 %.

Das Kupfersalz wird dargestellt, indem man das Natriumsalz, in der 5fachen Wassermenge gelöst, mit überschüssiger concentrirter Kupfersulfatlösung versetzt; es scheidet sich ein gelblich-grüner pulveriger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen (bei 80°) eine schön tiefgrüne Farbe besitzt. In Wasser etwas löslich.

0,2988 Grm. gaben nach dem Einäschern und Abrauchen mit HNO_3 0,0570 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_9H_7N_2O_2)_2Cu$:	Gefunden:
Cu	15,4 %	15,24 %.

Verseifung der Cyangruppe.

Ist nach der Bildungsweise und nach den Analysenergebnissen der neuen Verbindung und ihrer Salze ihre Constitution als die eines Anthranilidoacetonitrils oder Monocyanids der Phenylglycin-o-carbonsäure sehr wahrscheinlich gemacht, so wird dieselbe streng erwiesen durch die Resultate der Verseifung. Dieselbe lässt sich nicht wie beim Anilidoacetonitril durch Salzsäure bewerkstelligen, dagegen gelingt sie leicht bei Anwendung caustischen Alkalis.

5 Grm. ungereinigtes Cyanid wurden mit 20 Ccm. höchst concentrirter Kalilauge (es genügt übrigens auch 20procent.) übergossen und gelinde erwärmt, bis die nach rasch erfolgter Lösung eintretende Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Um das Auskrystallisiren des entstandenen Kalisalzes zu verhindern, verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und fügt zur mässig warmen Flüssigkeit 15 Ccm. 25procent. Salzsäure hinzu; es scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure im Filtrat gewaschen wird; die Waschflüssigkeit fluorescirt blau. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird nur ein Theil der ursprünglichen Menge von 4,55 Grm. erhalten, mit dem Schmelzpunkt 207°; denselben Schmelzpunkt geben Mauthner und

Suida[1]) für Phenylglycin-o-carbonsäure an, während Vorländer und Schilling[2]) durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt auf 216° gebracht haben wollen, ohne für die Reinheit ihres Produktes indess Belege anzuführen.

a) 0,2212 Grm. Säure, bei 80° getrocknet, gaben 0,4479 Grm. CO_2 und 0,0934 Grm. H_2O.

b) 0,2026 Grm. gaben 13 Ccm. N bei 22° und 754 Mm. Quecksilber über 30 procent. Kalilauge.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$:	Gefunden:
C	55,38	55,26 %
H	4,64	4,72 „
N	7,19	7,24 „.

Die Identität des Verseifungsproduktes mit Phenylglycin-o-carbonsäure wird durch den Schmelzpunkt und die Analysenzahlen desselben erwiesen, namentlich aber durch den Uebergang desselben in Indigo beim Verschmelzen mit Alkalien.

Dabei ist es nicht nöthig, die Phenylglycin-o-carbonsäure selbst zu isoliren, sondern Verseifung und Indigobildung können unmittelbar hinter einander ausgeführt werden. Wenn man 1 Theil Anthranilidoacetonitril mit 3 Theilen Aetzkali und 1 Theil Wasser mischt und erwärmt, so entweicht Ammoniak erhitzt man sodann etwa 2 Stunden lang unter Vermeidung des Luftzutrittes auf 220°—230°, so erhält man eine gelbrothe Schmelze, welche nach dem Aufnehmen in Wasser und Durchleiten eines Luftstromes Indigo[3]) liefert.

Werthermittlung des Anthranilidoacetonitrils.

Die leichte Verseifbarkeit des Cyanids, welche unter quantitativer Abspaltung von Ammoniak verläuft, bietet einen bequemen Weg dar, um den Gehalt des Rohproduktes an reinem Cyanid in rascher und bequemer Weise zu ermitteln, und wir haben uns desselben bedient, um die Ausbeuten, welche unter geänderten Versuchsbedingungen zu erzielen sind,

[1]) Monatsh. f. Chem. 9, 227.

[2]) Ber. 33, 553 (1900).

[3]) Vgl. K. Heumann, Ber. 23, 3432; Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 56273 vom. 11. Juni 1890, Kl. 22.

in genauer Weise zu bestimmen und das vortheilhafteste Mengenverhältniss der reagirenden Bestandtheile festzustellen.

Bei Anwendung von 20 Ccm. 20 procent. Kalilauge war die Verseifung und Uebertreibung des Ammoniaks in 20 bis 25 Minuten beendigt. Die vorgelegte Salzsäure wurde mit Halbnormalnatronlauge zurücktitrirt.

Es ergiebt sich aus den erhaltenen Zahlen, dass bei Anwendung zu geringer Mengen von Cyankalium die Ausbeute und Reinheit leidet, was jedoch durch längeres Erhitzen wieder ausgeglichen wird. Zu grosse Mengen von Cyankalium schaden nicht der Reinheit, wohl aber der Ausbeute. Unter geeigneten Bedingungen wurde an durch Umlösen mit Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigtem Nitril dem Gewichte nach etwas mehr als die angewandte Menge roher Anthranilsäure erhalten; dieses Nitril zeigte einen Gehalt von 95 %, so dass die Ausbeute an reinem 100 procent. Nitril sich zu 84 % der Theorie berechnete.

Die Esterificirung des Anthranilidoacetonitrils.

a) Mittelst Jodäthyl. — Obwohl das Silbersalz mit Jodäthyl bei gelindem Erwärmen reagirt, wird der Aethylester auf diesem Wege nicht in besonders guter Ausbeute erhalten, die nebenbei entstehenden öligen Produkte machen die Bildung von Additionsprodukten wahrscheinlich.

3 Theile Silbersalz wurden mit 6 Theilen Jodäthyl (ca. dem Vierfachen der theoretisch nöthigen Menge) übergossen und ca. 20 Minuten lang im Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Der Rückstand wurde mit 25 Ccm. Alkohol extrahirt; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung farblose Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt, bei 89° schmelzen. Die Laugen enthalten $^1/_6$ des angewandten Silbersalzes, braune, ölige Substanz.

Auch bei Anwendung eines nur geringen Ueberschusses von Jodäthyl wurden keine wesentlich besseren Ausbeuten erzielt; die dabei eintretende Graufärbung der Masse, sowie der äusserst unangenehme, bittere Geschmacksempfindungen hervorrufende Geruch des Reactionsproduktes lässt auf störende Nebenreactionen schliessen.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; in Benzol leicht,

in Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren violett. Dieser nicht gerade günstige Verlauf der Esterificirung bei Anwendung von Jodäthyl veranlasste uns, nach anderen Methoden zu suchen, welche eine glattere Alkylirung gestatten. Die gewöhnlichen Esterificirungsmethoden mittelst Chlorwasserstoff, bezw. Schwefelsäure und Alkohol scheinen von Haus aus ungeeignet, weil dabei leicht eine Verseifung der Cyangruppe eintreten kann; bei Anwendung von Schwefelsäure konnten wir uns thatsächlich überzeugen, dass diese Befürchtung begründet ist; da die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so kann hier nur erwähnt werden, dass beim Erhitzen von Anthranilidoacetonitril mit Alkohol und Schwefelsäure zwei Körper entstehen, deren einer in Soda löslich ist, und dass in der Reactionsflüssigkeit schwefelsaures Ammonium enthalten ist.

a) 0,2126 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben 26,25 Ccm. Stickstoff bei 21° und 751,5 Mm. Druck.

b) 0,2196 Grm. gaben 0,5122 Grm. CO_2 und 0,1208 Grm. H_2O.[1])

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	64,16	63,66 %
H	5,92	6,15 „
N	13,75	13,98 „ .

Ueberraschend günstige Resultate erhielten wir bei Anwendung von Dimethylsulfat[2]), welches erst in jüngster Zeit bei der Darstellung von Codeïn[3]) aus Morphin praktische Verwerthung fand. Die Methylirung gelingt sowohl in alkoholischer als in wässriger Lösung. Die günstigsten Ausbeuten wurden mit verdünnt methylalkoholischer Lösung erhalten, weshalb wir uns auf die Beschreibung dieses Verfahrens beschränken wollen. 85 Grm. (ca. $^1/_2$ Mol.) Cyanid (aus Soda umgelöst) werden mit 35 Grm. $NaHCO_3$ und 100 Ccm. Wasser gelöst. In die auf 40°—50° gehaltene Lösung lässt man unter be-

[1]) Da bei der Verbrennung im Schiffchen zu niedrige Kohlenstoffzahlen (bei stimmendem Wasserstoff) gefunden wurden, musste die Substanz mit Bleichromat gemischt verbrannt werden; auch hier ist die Genauigkeit keine grosse, da sich offenbar anfangs flüchtige Produkte abspalten, die das Rohr zum Theil unverbrannt verlassen.

[2]) Vergl. Ullmann u. Wenner, Ber. (1900), **33**, 2576.

[3]) E. Merck, D.R.P. 102634.

ständigem Umrühren (am besten mittelst Turbine) tropfenweise eine Mischung von 40 Ccm. Dimethylsulfat und 40 Ccm. Methylalkohol einfliessen; um die alsbald auftretende freie Säure zu neutralisiren, lässt man zugleich (aus einem zweiten Tropftrichter) Sodalösung (11 Grm. Soda in 50 Ccm. Wasser gelöst) zufliesen, so dass die Reaction stets alkalisch bleibt. Es erfolgt bald Entweichen von Kohlensäure, nach welchem sich das Zufliessen der Sodalösung leicht reguliren lässt, und es beginnt die Ausscheidung eines festen Körpers; die ganze Reaction wird auf ca. $^1/_2$ Stunde lang ausgedehnt, dann wird noch $^1/_4$ Stunde lang bei der gleichen Temperatur gerührt und einige Stunden lang stehen gelassen, wobei sich der körnig krystallinische Niederschlag in der erkaltenden Flüssigkeit vollständig zu Boden setzt. Derselbe wird von der braunen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, mit Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet. Es wurden 35 Grm. hellbraunes Produkt erhalten, das gegen 100° schmilzt.

Das Filtrat wurde zunächst mit 50 Ccm. Aether geschüttelt, der ein öliges Produkt aufnimmt; dann die vom Aether geschiedene Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt, wobei sich ein etwas harziger Niederschlag ausscheidet; aus demselben werden nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist ca. 15 Grm. Ausgangsmaterial (Schmelzp. 180°) erhalten. Die Laugen enthielten schmierige Massen.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, ca. 10 Thle., wurden gelblich graue, verfilzte Nädelchen vom constanten Schmelzp. 106,5° erhalten. Der Körper ist in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als der Aethyläther.

a) 0,2046 Grm. des bei 70° getrockneten Körpers gaben 27,4 Ccm N bei 23° und 750 Mm. über 30 procent. Kalilauge.

b) 0,1515 Grm. gaben 0,3477 Grm. CO_2 und 0,0766 Grm. H_2O.

c) 0,2445 Grm. gaben 0,5690 Grm. CO_2 und 0,1608 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:[1])	
C	63,11	62,63	63,51 %
H	5,29	5,65	—
N	14,76	14,83	—.

[1]) Mit CuO gemischt verbrannt, H-Zahl bedeutend zu hoch. Vergl das beim Aethylester Gesagte.

Die Darstellung der Aether des Anthranilidoacetonitrils war unternommen in der Erwartung, dass durch Anwendung von Condensationsmitteln, wie Natriumalkoholat, sich eine Ringschliessung unter Bildung von Indoxylderivaten herbeiführen lassen würde, wie dies bei den neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure[1]) der Fall ist. Die bisherigen Versuche, bei welchen Aether und Benzol als Lösungsmittel und Natrium in methylalkoholischer Lösung zur Anwendung kamen, haben ergeben, dass die erwartete Bildung von Cyanindoxyl oder Indoxylderivaten nicht erfolgt, und dass die Cyangruppe eine Veränderung erleidet, deren Endprodukt Cyannatrium zu sein scheint. Die ausserdem entstehenden öligen, carbylaminartig riechenden Produkte wurden nicht weiter untersucht. Bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel wurde trotz des stattgefundenen längeren Erhitzens beiläufig der achte Theil des Ausgangsmaterials wieder erhalten.

Acetylirung des Anthranilidoacetonitrilmethylesters.

Die Schwierigkeiten bei der Verbrennung des Methylesters, welche trotz anscheinend ruhigen und normalen Verlaufs zu wiederholten Malen bei stimmenden Wasserstoffzahlen um 1—2 % Kohlenstoff zu wenig lieferte, machte die nähere Charakterisirung der Verbindung durch Darstellung von Derivaten wünschenswerth.

Das Anthranilidoacetonitril selbst gab, unter verschiedenen Bedingungen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt, nur amorphe Produkte; zugleich wurde, namentlich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Abspaltung von Kohlensäure beobachtet. Dagegen gelingt es leicht, aus dem Methylester ein krystallisirtes Acetylprodukt in nicht unerheblicher Ausbeute zu gewinnen. Wir sehen also bei diesen beiden Körpern den gleichen Unterschied im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, wie er schon bei der Phenylglycin-o-carbonsäure und deren neutralen Estern beobachtet wurde.[2])

Folgendes Verfahren erwies sich bei der Acetylirung am zweckmässigsten.

---

[1]) Vorländer u. Schilling, Ann. Chem. **301**, 349.

[2]) Ber. **33**, 556 (1900).

5 Grm. roher trockner Methylester wird mit 1,5 Grm. entwässertem Natriumacetat und 25 Ccm. Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang im Oelbad zum Kochen, resp. auf 140°—150° Aussentemperatur erhitzt. Man destillirt hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum am kochenden Wasserbad ab, nimmt den Rückstand mit heissem Weingeist auf und zerstört durch wiederholtes Eindampfen mit Weingeist die letzten Reste des Essigsäureanhydrids. Zuletzt wird der Rückstand mit 50 Ccm. 10 procent. Sodalösung verrieben, wobei derselbe in ein braunes Oel übergeht, welches bald krystallinisch erstarrt. Man erhält nach dem Absaugen und Abpressen zwischen Filtrirpapier ca. 6 Grm. eines schwarzbraunen, etwas klebrigen Rohproduktes. Dasselbe wird möglichst zerrieben und wiederholt mit siedendem Aether (je 50 Ccm.) extrahirt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten einen bräunlich weissen Rückstand, welcher auf Thon abgepresst und mit Aether gewaschen, nahezu farblos wird; es werden auf diese Weise $3^1/_2$ Grm. eines bei ca. 80° schmelzenden Körpers gewonnen. Zur weiteren Reinigung lösten wir denselben in wenig Benzol (Siedehitze) und versetzten mit Benzin bis zur bleibenden Trübung; es scheidet sich ein Oel aus, welches sehr bald zu farblosen Krystallen erstarrt.

Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Vacuum 82°—83°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzin; er zeichnet sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus.

Ein ähnliches Produkt konnte unter Anwendung der gleichen Mengen auch durch 20stündiges Erhitzen im Wasserbad erhalten werden. Dabei entsteht ein bedeutend helleres und in Aether schon bei einmaliger Extraction lösliches Rohprodukt. Der ätherische Rückstand schmilzt bei 80°, doch findet schon bei 60° partielles Erweichen statt; da auch die Ausbeute eine geringere ist, so ist das oben beschriebene Verfahren vorzuziehen.

a) 0,1488 Grm. Substanz gaben 16,4 Ccm. Stickstoff bei 24,5° und 753,3 Mm. über 90 procent. Kalilauge.

b)[1]) 0,2018 Grm. gaben 0,4567 Grm. CO_2 und 0,0963 Grm. H_2O.

[1]) Aehnliche Verbrennungsschwierigkeiten wie bei den einfachen Estern.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
C	62,03	61,77 %
H	5,21	5,34 „
N	12,09	12,27 „.

Unsere Versuche über die Beständigkeit des Anthranilidoacetonitrils den verschiedenen Agentien gegenüber haben zur Darstellung des Nitrosoproduktes und Bromsubstitutionsproduktes geführt. Wir beschreiben nachstehend die betreffenden Versuche, von denen ein Theil noch nicht abgeschlossen ist.

Einwirkung von salpetriger Säure.

Eine Lösung von 6 Grm. Cyanid in 28 Ccm. Soda vom Molekularvolumen 1500 und eine Lösung von 2,6 Grm. Natriumnitrit in 10 Ccm. Wasser werden aus zwei Büretten in 40 Ccm. Salzsäure vom Molekularvolumen 500 so einfliessen gelassen, dass stets freie salpetrige Säure vorhanden ist. Das sich ausscheidende bräunlich weisse Rohprodukt (5 Grm.) wird aus Aether umkrystallisirt, und der so erhaltene Körper, welcher ein gelblich weisses Pulver ist, schmilzt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 113°—114° unter Zersetzung. Der Körper ist in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich; in der Lösung lässt sich salpetrige Säure nachweisen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht.

Beim Uebergiessen mit einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure findet starke Erwärmung und Grünfärbung der Flüssigkeit statt; nach einiger Zeit beginnen sich gelbe Flocken auszuscheiden; durch Verdünnen mit Wasser wird der Niederschlag vermehrt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag ist zinnfrei und schmilzt getrocknet bei 180°. Die Bildung eines Hydrazinderivates tritt mithin nicht ein, und es erfolgt Rückbildung von Anthranilidoacetonitril. Aehnliche Erscheinungen sind auch beim Eintragen des Nitrosoproduktes in Zinnchlorürlösung unter Eiskühlung zu beobachten.

Das Nitrosoprodukt giebt in der Kalischmelze unter den gleichen Versuchsbedingungen wie Anthranilidoacetonitril nur unbedeutende Mengen von Indigo.

a) 0,2102 Grm. Subst. gaben 0,4071 Grm. CO_2 u. 0,0624 Grm. H_2O.

b) 0,1516 Grm. gaben 27,5 Ccm. Stickstoff bei 22,5° und 749,6 Mm. Quecksilber über 30 procent. Kalilauge.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$:	Gefunden:
C	52,66	52,85 %
H	3,43	3,32 „
N	20,61	20,29 „.

Einwirkung von Brom auf Anthranilidoacetonitril.

10 Grm. Cyanid werden in 50 Ccm. Chloroform suspendirt und unter gutem Rühren tropfenweise ca. 30 Ccm. einer Lösung von 1 Volumen Brom in 10 Volumen Chloroform zugefügt. Sobald bleibende Gelbfärbung eingetreten ist, saugt man ab und krystallisirt das gelbliche Rohprodukt (17 Grm.) aus kochendem Weingeist um; das so erhaltene, fast farblose Produkt schmilzt bei 209°–210° unter Zersetzung. Das Rohprodukt löst sich in Soda und kann daraus durch Säure, z. B. Essigsäure gefällt werden, im Filtrat lassen sich dann bedeutende Mengen von Bromnatrium nachweisen; das gefällte Produkt, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 206°—207° und ist mit obigem Produkt (Schmelzp. 209°—210°) offenbar identisch. Wahrscheinlich erfolgt bei der Bromirung zunächst die Bildung eines bromwasserstoffsauren Salzes des Monobromsubstitutionsproduktes, welches schon beim Erhitzen mit Alkohol und ebenso beim Schütteln mit Wasser, in welchem es sich nicht löst, Bromwasserstoff abgiebt.

Wenn man die Lösung des Cyanides in Chloroform auf die oben beschriebene Weise bromirt, so erhält man das Bromprodukt sofort in schönen farblosen Blättchen, welche bei 210°—212° schmelzen.

Wegen der geringen Löslichkeit des Anthranilidoacetonitrils in Chloroform eignet sich jedoch diese Methode nicht zur Darstellung einigermaassen beträchtlicher Mengen.

a) 0,2164 Grm. Subst., bei 70° getrocknet, gaben 0,3338 CO_2 und 0,0469 Grm. H_2O.

b) 0,2024 Grm. Substanz gaben 0,1516 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2Br$:	Gefunden:
C	42,36	42,44 %
H	2,76	2,45 „
N	31,32	31,88 „.

Bromirung des Methylesters des Anthranilidoacetonitrils.

5,7 Grm. des rohen Esters wurden in 25 Ccm. Chloroform gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und mit 5 Ccm. Chloroform das Filter gewaschen. In diese Lösung wurden 16 Ccm. einer Lösung von 1 Vol. Brom in 10 Volumen Chloroform tropfenweise einfliessen gelassen, bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung der Lösung. Eine Ausscheidung findet hierbei nicht statt. Die Lösung wird hierauf bei Zimmertemperatur abgedunstet und der bräunlich gelbe Rückstand in 50 Ccm. siedendem Weigeistes gelöst; beim Erkalten krystallisirt ein farbloser Körper aus, der bei 141° bis 142° schmilzt.

0,2274 Grm. Substanz gaben, bei 70° getrocknet, 0,3712 Grm. CO_2 und 0,0589 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_2Br$:	Gefunden:
C	44,62	44,54 %
H	3,37	2,9 „

Mithin führt sowohl beim Anthranilidoacetonitril, als auch bei dessen Methylester die Einwirkung von Brom zur Bildung von Monobromsubstitutionsprodukten.

Vorstehende Versuche wurden im December 1899 begonnen und im August 1900 abgeschlossen.

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

Ueber alkylirte Amidobenzolsulfosäuren und Metamidophenole;[1])

von

R. Gnehm und Th. Scheutz.

Die Amidobenzolsulfosäuren haben im Laufe der Zeit eine weitgehende Bedeutung in der technischen Chemie erlangt. Während die Sulfanilsäure eine grosse Rolle in der heutigen Farbstofftechnik als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe u. a. m. spielt, gelangte das von Laurent dargestellte isomere 1,3-Derivat[2]), die Metanilsäure, in einem anderen Zweig der modernen Farbstoffchemie, für die Darstellung der prachtvollen Rhodamine und Pyronine, zu besonderer Wichtigkeit. Deren Alkylderivate, hauptsächlich Diäthyl- und Dimethylmetanilsäure, bilden die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der genannten Farbkörper.

Das erste Rhodaminpatent[3]) hat zum Gegenstand die Darstellung des einfachsten Rhodamins aus Metamidophenol und Phtalsäureanhydrid. Durch Eintritt von Alkylgruppen entstehen neue Derivate. Ersatz von Amidowasserstoffatomen durch höhere Kohlenwasserstoffradicale verändert den Farbenton mit zunehmendem Molekulargewicht von röthlichgelb bis zu den blaustichigsten Nüancen von Roth. Damit war der Weg vorgezeichnet, auf welchem verschieden färbende, in Schönheit und Fluorescenz mit den Eosinen rivalisirende, diese aber in Luft- und Lichtechtheit überragende Farbstoffe zu erhalten waren. Um ein gelbstichiges Produkt herzustellen, wird entweder von einem unvollständig alkylirten Rohmaterial ausgegangen, oder das blaustichigere Derivat zur Abspaltung der am Stickstoff haftenden Kohlenwasserstoffradicale auf höhere

---

[1]) Aus der Dissertation des Herrn Th. Scheutz, Zürich 1901.
[2]) JB. 1850, 418.
[3]) D.R.P. 44002, Kl. 22.

Temperatur erhitzt;[1]) violettrothe bis blauviolette Erzeugnisse entstehen z. B. aus Alkylphenyl-m-Amidophenolen.[2])

Aus den oben erwähnten Dialkylmetanilsäuren bilden sich in der Alkalischmelze Phenole, welche Tetraalkylrhodamine[3]) liefern; die Sulfirungsprodukte von Monoalkylanilinen geben beim Verschmelzen Produkte, die mit Phtalsäureanhydrid in ähnliche Farbstoffe übergehen.[4])

In den nachstehenden Zeilen berichten wir über Versuche, welche zum Zwecke der Darstellung von Monoalkylmetanilsäuren, deren Umwandlung in die entsprechenden Metamidophenole und der Gewinnung von Alkylbenzylmetamidoderivaten unternommen wurden.

Um zu den Monoalkylmetanilsäuren zu gelangen, waren zwei Wege vorgezeichnet: Alkylirung der Metanilsäure und Sulfiren der Monoalkylaniline.

I. Ueber Alkylirung der Metanilsäure.

Directe Alkylirung der Metanilsäure.

Freie Metanilsäure lässt sich durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol am Rückflusskühler nicht alkyliren; dagegen erfolgt die Umwandlung ohne Schwierigkeit beim Arbeiten unter Druck und viel rascher mit metanilsauren Salzen. Z. B. 5 Grm. metanilsaures Natron, 5 Grm. Jodmethyl und 20 Ccm. Methylalkohol werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während $2^1/_2$ Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Bestandtheile bleibt ein Rückstand, der mit salpetriger Säure keine Diazoreaction zeigt. Die Alkylirung ist somit durchgreifend. (Eine quantitative Untersuchung der Alkylirungsmasse scheiterte an der Schwierigkeit, das zweite Wasserstoffatom in der Amidogruppe gegen Acetyl auszutauschen, und an der Unmöglichkeit, eine Nitrosoverbindung abzuscheiden [s. unten]).

Alkylirung der Acetmetanilsäure.

Die Metanilsäure lässt sich unter verschiedenen Bedingungen acetyliren. Nach Eger[5]) behandelt man metanil-

[1]) D.R.P. Nr. 63325, Kl. 22.
[2]) D.R.P. Nr. 46354, Kl. 22.
[3]) D.R.P. Nr. 44002, Kl. 22.
[4]) D.R.P. Nr. 48151, Kl. 22.
[5]) Ber. 21, 2580 (1888).

saures Baryum bei Wasserbadtemperatur mit Essigsäureanhydrid. Da über das dabei entstehende Produkt nichts Näheres angegeben ist, wiederholten wir den bezüglichen Versuch.

Scharf getrocknetes metanilsaures Baryum wird mit dem doppelten Gewicht der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, darauf das Reactionsgemisch in Wasser eingegossen und, um die überschüssige Essigsäure zu entfernen, nach Zugabe von Alkohol beinahe zur Trockne eingedampft. Das Eindunsten mit Alkohol wird so oft wiederholt, bis kein Essigäthergeruch mehr wahrzunehmen ist. Das aus Wasser umkrystallisirte Produkt lieferte folgende Analysenresultate:

1,4344 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5840 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_8N_2S_2Ba$:	Gefunden:
Ba	24,25	23,96 %.

Viel leichter erfolgt die Acetylirung bei höherer Temperatur, z. B. beim einstündigen Erhitzen von metanilsaurem Natrium im Oelbade am Rückflusskühler mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid auf 140°.

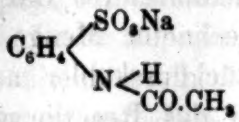
Zur Bestimmung der Acetylgruppe wird die Substanz mit dem doppelten Gewicht der berechneten Menge einer 5procent. alkoholischen Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 5 Stunden lang gekocht, mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzt und im Oelbade bei 150° beinahe bis zur Trockne eingedampft. Darauf versetzt man den Rückstand vermittelst eines Tropftrichters mit ca. 20 Ccm. Wasser, dampft abermals ein und wiederholt dieses Verfahren 5—6mal, d. h. bis das abfliessende Destillat keine saure Reaction mehr giebt. In den vereinigten Destillaten wird die Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Natron unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator titrirt.

1,3100 Grm. Substanz brauchen 50 Ccm. $\frac{N}{10}$ Natron = 0,2300 Grm. CH_3CO.

	Ber. für $C_8H_9O_4NSNa$:	Gefunden:
CH_3CO	18,14	17,55 %.

Versuche, die freie Metanilsäure zu acetyliren, blieben erfolglos; ebenso wollte es nicht gelingen, eine Diacetylverbindung herzustellen.

Das acetylmetanilsaure Natrium,



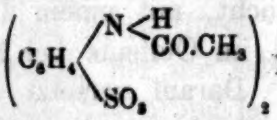
krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, die bei 184°—185° schmelzen. Es ist in warmem Wasser äusserst leicht, in kaltem ziemlich leicht, aber immerhin bedeutend schwerer löslich als das metanilsaure Natrium. In Alkohol ist es schwer, in Aether unlöslich. Das Krystallwasser verliert es bei 100°.

1. 0,5229 Grm. Substanz gaben 0,0685 Grm. H_2O.
2. 0,6086 Grm. Substanz gaben 0,0809 Grm. H_2O.
3. 0,4549 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1363 Grm. Na_2SO_4.
4. 0,5277 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1616 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $C_8H_8O_4NSNa + 2H_2O$:	Ber. für $C_8H_8O_4NSNa$:
H_2O	13,19	—
Na	—	9,71 %.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	13,10	13,29	—	—
Na	—	—	9,71	9,92 %.

Acetylmetanilsaures Baryum,



krystallisirt aus der wässrigen Lösung in glänzenden, farblosen Nadeln. Die Löslichkeit in Wasser und anderen Solventien ist dieselbe, wie beim Natriumsalz; in der Hitze zeigt es jedoch grössere Beständigkeit als dieses. Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 300°.

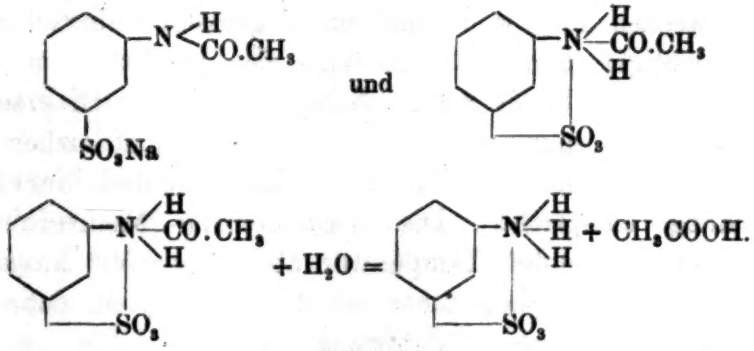
1. 1,5110 Grm. Substanz gaben 0,0690 Grm. H_2O.
2. 1,080 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,4500 Grm. $BaSO_4$.
3. 2,6220 Grm. wasserfreie Substanz gaben 1,0718 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_8S_2Ba + 2H_2O$:	Ber. für $C_{16}H_{16}O_8N_2S_2Ba$:
H_2O	5,99	—
Ba	—	24,24 %.

		Gefunden:	
H_2O	6,00	—	—
Ba	—	24,45	24,04 %.

Die Acetylmetanilsäure als solche konnte nicht isolirt werden. Wie oben erwähnt, lässt sie sich durch Acetyliren der freien Metanilsäure nicht darstellen. Ein Versuch, dieselbe durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure abzuscheiden, misslang, denn schon in der Kälte, rascher und deutlicher beim Erwärmen, zeigte sich der Essigsäuregeruch und Metanilsäure fiel aus.

Dieses Verhalten giebt eine neue Stütze für die Ansicht, dass die freien Amidosulfosäuren eine von den Salzen verschiedene Constitution besitzen:



Die als Merkmal für eingetretene Acetylirung dienende Prüfung mit Nitrit und Kuppeln mit alkalischer Naphtollösung verliert, der leichten Verseifbarkeit der Acetylderivate wegen, ihre entscheidende Bedeutung, weil die bei der Diazotirung anwesende freie Säure eine Zersetzung herbeiführen kann. Bei Temperaturen um ca. 5° herum ist eine solche kaum zu befürchten, und da die Behandlung mit salpetriger Säure stets unter solchen Umständen erfolgt, ist die Reaction doch nicht ganz unbrauchbar.

Alkylirungsversuche mit acetylmetanilsauren Salzen.

Weder mit Jodmethyl und Holzgeist, noch mit Bromäthyl und Aethylalkohol wollte es gelingen, acetylmetanilsaures Natrium, selbst beim längeren Erhitzen am Rückflusskühler, zu alkyliren. Beim Erhitzen unter Druck findet Alkylirung, doch auch gleichzeitig Abspaltung der Acetylgruppe statt.

II. Ueber das Sulfiren der Monoalkylaniline.

Ueber die Sulfirung von Monoalkylanilinen finden sich in der Litteratur nur spärliche Angaben.

Smyth[1]) unterwirft Methylacetanilid bei 140°—150°, Aethylanilin bei 190° der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Nähere Beschreibung der dabei entstehenden Sulfosäuren fehlt, weshalb wir, wie unten angegeben, die Versuche wiederholten.

Mundelius[2]) erhitzt äthylschwefelsaures Methylanilin auf 210°.

Weder im einen noch im anderen Fall ist constatirt, dass sich Metaderivate bilden.

Die letzteren entstehen in guter Ausbeute, wie nachstehend gezeigt werden soll, wenn mit einem grossen Ueberschuss an hochprocentiger Schwefelsäure und bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet wird. Nebenbei bildet sich eine isomere Monosulfosäure, deren Constitution nicht sicher festgestellt werden konnte, die aber wahrscheinlich der Paraverbindung entspricht. Die Ausbeute an Metaverbindung nimmt mit steigender Temperatur ab; über 150° kann ihre Bildung nicht mehr beobachtet werden; es entsteht dabei ausschliesslich die isomere (tafelförmige) Säure.

Sulfiren des Monomethylanilins.

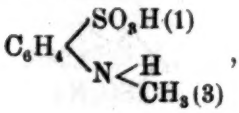
Monomethylanilin wird portionenweise unter Abkühlung in die doppelte Gewichtsmenge Oleum von 25 % Anhydridgehalt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Unter Anwendung von 200—300 Grm. Monomethylanilin dauert die Operation ca. 4 Stunden. Jetzt fügt man weitere drei Theile Oleum von 75 % Anhydridgehalt hinzu mit der Vorsicht, dass die Temperatur wiederum 50° nicht überschreitet. Dauer ca. 2 Stunden. Das Reactionsprodukt wird sich selbst überlassen (2—3 Tage), bis eine Probe in alkalischem Wasser leicht löslich ist. Darauf giesst man in Eiswasser und behandelt die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure in üblicher Weise mit Baryum-

[1]) Ber. 7, (1874), 1237. [2]) Das. 7, (1874), 1350.

carbonat. Die Lösung der freien Sulfosäuren wird durch Eindampfen auf ein solches Volumen eingeengt, dass auf einen Gewichtstheil angewendetes Monomethylanilin 4 Theile Wasser verbleiben. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil der Metasäure, an ihrem nadelförmigen Habitus (ähnlich der Metanilsäure) leicht erkennbar, aus. Bei weiterer Concentration erhält man neue Mengen und schliesslich ein Gemisch von Metasäure mit der isomeren Verbindung.

Gesammtausbeute an Metaverbindung ca. 35%—40%.

Monomethylmetanilsäure,



krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten, ist unlöslich in Alkohol und Aether, in kaltem Wasser ziemlich, in warmem leicht löslich. Sie zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 285°—290° und verändert sich nicht an der Luft. Metanilsäure giebt (wie übrigens auch die Sulfanilsäure) eine charakteristische Gelbfärbung mit Lignin, während diese Reaction bei der Alkylmetanilsäure ausbleibt.

Durch Titration ist sie als einbasische Säure zu charakterisiren.

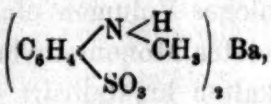
Löslichkeitsbestimmung nach V. Meyer.

1. 9,7510 Grm. einer bei 15,0° gesättigten Lösung enthielten 0,6980 Grm. Trockensubstanz; d. h. 100 Theile einer bei 15° gesättigten Lösung enthalten 7,70 Theile Trockensubstanz.

2. 9,9120 Grm. einer bei 15° gesättigten Lösung enthielten 0,6266 Grm. Trockensubstanz; d. h. 100 Theile einer bei 15,0° gesättigten Lösung 7,56 Theile Säure.

Die Constitution geht aus der vollständigen Uebereinstimmung mit der Acetanilsäure in Krystallform hervor, sowie aus der Ueberführung mittelst der Alkalischmelze in ein Metaamidophenol, das durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in einen Rhodaminfarbstoff umgewandelt werden kann.

Baryumsalz der Monomethylmetanilsäure,

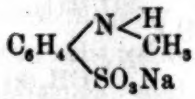


bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, das in Alkohol und Aether unlöslich ist.

1. 0,9564 Grm. gaben 0,4364 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,9584 Grm. gaben 0,4356 Grm. $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2Ba$:		Gefunden:	
		1.	2.
Ba	26,92	26,85	26,72 %.

Natriumsalz der Monomethylmetanilsäure,

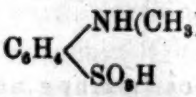


dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronlauge, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser dagegen leicht löslich ist.

1. 0,6877 Grm. gaben 0,2301 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,5366 Grm. gaben 0,1812 Grm. Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_8O_3NSNa$:		Gefunden:	
		1.	2.
Na	11,00	10,84	10,94 %.

Die tafelförmige Säure,



krystallisirt wasserfrei in weissen, meistens ziemlich grossen Tafeln, die im Aussehen der Sulfanilsäure ähnlich sind. Sie lässt sich, ohne sichtliche Veränderung, an der Luft bis auf 200° erhitzen; bei 244° tritt Zersetzung ein. In Alkohol und Aether ist die Säure unlöslich, löst sich dagegen leicht in warmem, schwieriger in kaltem Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse ergeben sich aus folgenden Bestimmungen.

3,4730 Grm. einer bei 13° gesättigten Lösung gaben 0,7660 Grm. Trockensubstanz.

6,7560 Grm. einer bei 13° gesättigten Lösung gaben 1,5000 Grm. Trockensubstanz.

100 Theile Wasser lösen also bei 13° 28,40 (Mittel) Theile Säure auf.

Die Titration mit Natronlauge beweist das Vorhandensein einer Monosulfosäure.

1. 0,918 Grm. verbrauchten 49,0 Ccm. $\frac{N}{10}$ NaOH.
2. 0,7660 Grm. verbrauchten 41,0 Ccm. $\frac{N}{10}$ NaOH.

	Berechnet für $C_7H_9O_3NS$:		Gefunden:	
	1.	2.	1.	2.
NaOH	0,1953 Grm.,	0,1636 Grm.	0,1960 Grm.,	0,1640 Grm.

Das Natriumsalz,

$$C_6H_4\begin{cases}NH(CH_3)\\SO_3Na\end{cases} + 3H_2O,$$

krystallisirt in weissen Tafeln, die sich in kaltem und warmem Wasser ziemlich leicht lösen. Immerhin ist die Löslichkeit der Salze dieser Säure bedeutend geringer als diejenige der Salze der Metasäure. Die freien Säuren verhalten sich, wie bereits bemerkt, umgekehrt. Das Natriumsalz ist, wie alle diese Salze, beim Erhitzen ziemlich beständig; es verliert das Krystallwasser bei 110°—120° und zersetzt sich erst über 200°.

1. 0,4890 Grm. gaben bei 130° 0,0990 Grm. H_2O.
2. 0,6090 Grm. gaben bei 130° 0,1230 Grm. H_2O.
3. 0,3900 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1337 Grm. Na_2SO_4.
4. 0,4857 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1620 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $C_7H_8O_3NSNa + 3H_2O$:	Ber. für $C_7H_8O_3NSNa$:
H_2O	20,53	—
Na	—	11,01 %.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	20,25	20,20	—	—
Ba	—	—	11,10	10,81 %

Baryumsalz, $[C_6H_4NH(CH_3).SO_3]_2Ba + H_2O$, bildet weisse Krystalle, die in Wasser etwas schwerer löslich sind, als das Natriumsalz.

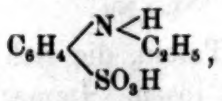
1. 0,8668 Grm. gaben 0,0288 Grm. H_2O.
2. 0,9872 Grm. gaben 0,0330 Grm. H_2O.
3. 0,6238 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,2822 Grm. $BaSO_4$.
4. 0,8031 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3657 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2Ba + H_2O$:	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2Ba$:
H_2O	3,41	—
Ba	—	26,90 %.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	3,43	3,34	—	—
Ba	—	—	26,60	26,77 %.

Das Sulfuriren des Monoäthylanilins erfolgt genau in derselben Weise wie beim Monomethylanilin. Die Ausbeute ist etwas höher als beim Methylderivat, d. h. 45%—50% der theoretischen Menge, ein Umstand, der vielleicht auf die leichtere Regulirung der Reactionstemperatur zurückzuführen ist.

Monoäthylmetanilsäure,



schiesst aus der wässerigen Lösung in Form von schneeweissen, schönen Nadeln an, die kein Krystallwasser enthalten. In Alkohol und Aether ist die Säure unlöslich; in Wasser ist sie schwerer löslich, als das Methylderivat, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

1. 22,5223 Grm. einer bei 17,1° gesättigten Lösung enthielten 0,4740 Grm. Trockensubstanz, d. h. bei 17,1° lösen 100 Theile Wasser 2,15 Theile Säure.

2. 9,5120 Grm. einer bei 13° gesättigten Lösung gaben 0,1900 Grm. Trockensubstanz, d. h. in 100 Theilen Wasser lösen sich bei 13,0° 2,03 Theile der Säure auf.

Beim Erhitzen ist die Säure ziemlich beständig. Unterhalb 200° wird ihr Aussehen kaum verändert; bei 294° zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

Bestimmung der Affinitätskonstante.

Zur Bestimmung der Affinitätskonstante wurde die Leitfähigkeit des Natriumsalzes und die der freien Säure bei der Verdünnung $v = 32$ und 1024 gemessen.

1. Leitfähigkeit des äthylmetanilsauren Natriums.

v	μ
32	67,8
1024	78,5.

Hieraus ergiebt sich die Leitfähigkeit der freien Säure bei unendlicher Verdünnung = 67,8 + 12,3 — 44,5 + 320,5 = 356,1 bezw. 78,5 + 2,4 — 44,5 + 320,5 = 356,9 oder im Mittel 356,5,

wo 44,5 die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums, 320,5 die des Wasserstoffs und 12,3, bezw. 2,4 der Unterschied in der Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei v (d. h. 32, resp. 1024) und unendliche Verdünnung[1]), vorstellt.

2. Leitfähigkeit der Aethylmetanilsäure.

v	u	K
32	24,60	0,0159
1024	116,33	0,0158
∞	356,5	(von oben)

K ist nach der Ostwald'schen Formel

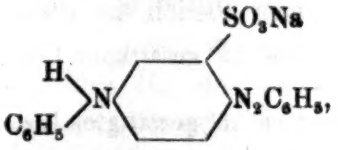
$$\frac{u_v{}^2 \mid u^2\infty}{(1 - u_v \mid u\infty)\, v} \cdot 100 = K, \text{ berechnet.}$$

Die Affinitätskonstante der Metanilsäure ist von Ostwald zur $K = 0{,}0185$ bestimmt worden.[2]) Durch den Eintritt der Aethylgruppe ist also dieselbe ein wenig heruntergedrückt.

Die Löslichkeit der Säure ist durch dieselbe Veränderung erheblich erhöht worden. Während 100 Theile einer bei 15° gesättigten Lösung von Metanilsäure 1,485 Theile Säure enthielt,[3]) ist bei der äthylsubstituirten Säure dieselbe Zahl = 2,15.

Monäthylamidoazobenzolsulfosäure.

Die substituirten Metanilsäuren kuppeln mit Diazobenzol. Die Azoverbindung des Aethylderivates:



bildet ein in Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht lösliches, gelbes Pulver, das durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in schönen, mikroskopischen Nädelchen gewonnen werden kann, die sich bei ca. 165°, ohne vorheriges Schmelzen, unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Das Baryumsalz der Methylmetanilsäure, $[C_6H_4.NH(C_2H_5).SO_3]_2Ba$, ist äusserst löslich in Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung als krystallinische Masse.

---

[1]) Vergl. W. Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 1888, S. 840.
[2]) Vergl. W. Ostwald, das. 1889, S. 406.
[3]) Schmitt, Ann. Chem. 120, 164.

1. 0,9962 Grm. trockne Substanz gaben 0,4288 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,9958 Grm. trockne Substanz gaben 0,4264 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_6N_2S_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	25,51	25,31	25,18 %

Das Natriumsalz,

$$C_6H_4\begin{cases}NH.C_3H_5\\SO_3Na\end{cases} + 2H_2O,$$

ist, wie das vorige, in Wasser sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung kann es durch Zusatz von Alkohol und Aether in schönen, silberglänzenden, weissen Blättchen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, ausgefällt werden.

1. 1,0304 Grm. gaben, bei 120° getrocknet, 0,1462 Grm. H_2O.
2. 1,0940 Grm. gaben, bei 120° getrocknet, 0,1560 Grm. H_2O.
3. 0,8842 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2730 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3NSNa + 2H_2O$:	Ber. für $C_8H_{10}O_3NSNa$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	13,97	—	14,20	14,26	—
Na	—	10,31 %	—	—	10,00 %.

Tafelförmige Säure gleicht dem analogen Methylderivat, ist jedoch etwas schwerer löslich als dieses.

1. 3,8810 Grm. einer bei 13° gesättigten Lösung ergaben 0,3700 Grm. Trockensubstanz.
2. 7,3030 Grm. einer bei 13° gesättigten Lösung ergaben 0,6800 Grm. Trockensubstanz.

Berechnet: 100 Theile Wasser lösen bei 13° 10,53 (bezw. 10,30) Theile Säure.

Die Säure, welche wasserfrei krystallisirt, zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen bei 258°.

Affinitätskonstante.

1. Leitfähigkeit des Natriumsalzes.

v	μ
32	67,8
1024	67,6.

Wie bei der Aethylmetanilsäure angegeben ist, lässt sich hieraus die Leitfähigkeit der freien Säure bei unend-

licher Verdünnung berechnen. Es ergiebt im Mittel $u\ \infty = 355{,}5$.

2. Leitfähigkeit der Säure.

v	u	K
32	21,7	0,0124
1024	107,0	0,0126
∞	355,5.	

Die Affinitätskonstante der Sulfanilsäure ist $K = 0{,}0581$, die der Ortho-Amidobenzolsulfosäure $K = 0{,}330$.[1])

Die Konstante der Mundelius'schen Säure (Methylanilinsulfosäure

$$C_6H_4\begin{cases}NHCH_3\\SO_3H\end{cases}$$ [2])

ist von Ebersbach zu 0,0665 bestimmt worden.[3]) Hierdurch wird es noch wahrscheinlicher, dass die von uns dargestellte tafelförmige Säure ein Paraderivat bildet, die Mundelius'sche Säure aber eine Orthosäure darstellt. In allen Fällen tritt bei der Substitution eine Erniedrigung in der Affinitätskonstante ein.

Metanilsäure: $K = 0{,}0185$, Aethylderivat: $K = 0{,}01585$.
Sulfanilsäure: $K = 0{,}0581$, Aethylderivat: $K = 0{,}0125$.
Ortho-Amidobenzolsulfosäure: $K = 0{,}330$, Methylderivat: $K = 0{,}0665$.

Das Natriumsalz, $C_6H_4NH(C_2H_5).SO_3Na + 3H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in gut ausgebildeten Tafeln oder Prismen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich nicht beim Erhitzen bis 150°.

1. 0,5663 Grm. gaben 0,1137 Grm. H_2O.
2. 0,422 Grm. trockne Substanz gaben 0,1390 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3NSNa + 3H_2O$:	Ber. für $C_8H_{10}O_3NSNa$:
H_2O	19,50	—
Na	—	10,32 %.

	Gefunden:	
	1.	2.
H_2O	19,62	—
Na	—	10,66 %.

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Ch. 1889, 106.
[2]) Ber. 7, 1350.
[3]) Zeitschr. f. phys. Ch. 1893, 609.

Das Baryumsalz bildet schöne, wasserhelle Tafeln von der Formel $[C_6H_4NH(C_2H_5)SO_3]_2Ba + H_2O$.

1. 0,2909 Grm. gaben 0,0182 Grm. H_2O.
2. 0,5652 Grm. gaben 0,0355 Grm. H_2O.
3. 0,5297 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,2275 Grm. $BaSO_4$.
4. 1,4486 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,6210 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_2S_2Ba + 2H_2O$:	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_2S_2Ba$:
H_2O	6,46	—
Ba	—	25,51 %

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	6,22	6,28	—	—
Ba	—	—	25,26	25,21 %

Das Silbersalz, $C_6H_4NH(C_2H_5)SO_3Ag + H_2O$, wird erhalten durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Silbersulfat und Eindampfen der Lösung bei Lichtabschluss und bildet graue, glänzende Tafeln, die in Wasser schwer löslich sind.

1. 0,3238 Grm. gaben bei 135° 0,0160 Grm. H_2O.
2. 0,3078 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1564 Grm. Ag_2SO_4.

	Ber. für $C_9H_{10}O_3NSAg + H_2O$:	Ber für $C_9H_{10}O_3NSAg$:
H_2O	5,53	—
Ag	—	35,91 %

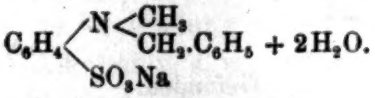
	Gefunden:	
	1.	2.
H_2O	5,20	—
Ag	—	36,00 %

III. Ueber Alkylbenzylmetanilsäuren und deren Salze.

Benzylchorid wirkt auf die monoalkylmetanilsauren Salze in Gegenwart von Baryum- oder Natriumhydroxyd unter Bildung von Benzylderivaten ziemlich leicht ein. Die Baryumsalze erleichtern wegen ihres besseren Krystallisationsvermögens die Reindarstellung.

Zur Darstellung von methylbenzylmetanilsaurem Natrium werden 50 Grm. monomethylmetanilsaures Natrium, gelöst in 100 Ccm. Wasser, mit 25 Grm. Benzylchlorid versetzt, in einem Kölbchen auf schwach siedendem Wasserbad erwärmt und portionenweise mit 25 Grm. Natriumhydroxydlösung (1:2) vermischt, unter der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 80° steigt. Wenn keine zwei Schichten mehr wahrzunehmen sind, treibt man noch vorhandenes Benzylchlorid durch Ein-

leiten von Wasserdampf ab. (Falls die Flüssigkeit sauer reagirt, wird mit Natronlauge neutralisirt.) Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Methylbenzylmetanilsäure in kleinen, glänzenden Blättchen, oder, wenn das Auskrystallisiren recht langsam und aus verdünnten Lösungen vor sich geht, in Nadeln ab. Zur Entfernung von Kochsalz extrahirt man das Rohprodukt mit absolutem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz körnig aus. Es ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich und zeigt, wenn es aus einer verdünnten, wässrigen Lösung kystallisirt, eine an die Metanilsäure erinnernde Krystallform. Formel:



1. 0,6904 Grm. gaben 0,0732 Grm. H_2O.
2. 0,7248 Grm. gaben 0,0797 Grm. H_2O.
3. 0,6172 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1496 Grm. Na_2SO_4.
4. 0,6473 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1564 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3NSNa + 2H_2O$:	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3NSNa$:
H_2O	10,74	—
Na	—	7,69 %.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	10,60	10,72	—	—
Na	—	—	7,84	7,82 %.

Methylbenzylmetanilsaures Baryum.

Zu dessen Darstellung wird das Baryumsalz der Monomethylmetanilsäure in der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge (z. B. $^2/_3$ vom Gewicht des Baryumsalzes) Benzylchlorid versetzt, das Ganze auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt und im Laufe einer Stunde portionenweise mit einer 10 procent. Baryumhydroxydlösung [enthaltend die Hälfte des Gewichts vom Ausgangsmaterial an $Ba(OH)_2$] vermischt. Zum Schlusse wird das Erhitzen noch 1 Stunde lang fortgesetzt. Ueberschüssiges Benzylchlorid wird durch Wasserdampf weggetrieben und vorhandenes Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Baryumsalz in glänzenden, weissen Schuppen aus, die durch Umkrystallisiren aus

heissem Wasser leicht zu reinigen sind. Es kommt ihm die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{cases}N<\begin{matrix}CH_3\\CH_2C_6H_5\end{matrix}\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba + 3H_2O$$

zu.

1. 0,9920 Grm. verloren bei 120° 0,0720 Grm. H_2O.
2. 0,9708 Grm. verloren bei 120° 0,0713 Grm. H_2O.
3. 0,9194 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3190 Grm. $BaSO_4$.
4. 0,9087 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3140 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}O_2N_2S_2Ba + 3H_2O$:	Berechnet für $C_{28}H_{28}O_6N_2S_2Ba$:
H_2O	7,26	—
Ba	—	19,90 %.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	7,25	7,34	—	—
Ba	—	—	20,57	20,32 %.

Die Methylbenzylmetanilsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}N<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}\\SO_3H\end{cases} + H_2O,$$

bildet weisse Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind, als die Monomethylmetanilsäure. Durch Eintritt der Benzylgruppe wird also die Löslichkeit der Säure wie die der Salze verringert. 100 Theile Wasser von 98,5° lösen 32,55 Theile der Säure auf. (1,8550 Grm. einer bei 98,5° [Siedepunkt des Wassers bei 720 Mm.] gesättigten Lösung gaben 0,4555 Grm. Trockensubstanz.)

Titration mit Natron:

1. 0,4315 Grm. Substanz brauchten 15,5 Ccm. $\frac{N}{10}$ NaOH.

Wasserbestimmung:

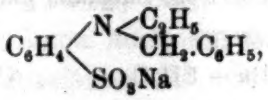
2. 0,5293 Grm. verloren 0,0340 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}NSO_3H$:	Ber. für $C_{14}H_{14}NSO_3H + H_2O$:
NaOH	0,0623 Grm.	—
H_2O	—	6,10 %.

Gefunden:

	1.	2.
NaOH	0,0620 Grm.	—
H_2O	—	6,44 %.

Aethylbenzylmetanilsaures Natron,

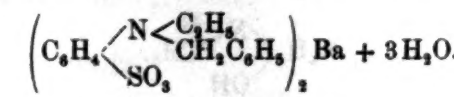


kann genau nach dem für das Metaderivat geschilderten Verfahren erhalten werden. Ein Ueberschuss an Alkali ist zu vermeiden; das Reactionsgemisch soll zum Schlusse besser sauer reagiren (man neutralisirt dann mit Natronlauge). Es wird darauf in eine gesättigte Kochsalzlösung (auf 100 Grm. angewendetes Salz 500 Ccm. Kochsalzlösung) gegossen. Aus dem Chlornatrium-haltigen Krystallbrei wird durch Extraction mit Alkohol die neue Verbindung rein erhalten. Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., jedoch etwas schwerer als das analoge Methylderivat. Aus der wässrigen Lösung wird durch Mineralsäure eine ölige Masse gefällt, die nicht in analysirbaren Zustand überzuführen war.

1. 0,3797 Grm. Natriumsalz gaben 0,0872 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,5086 Grm. Natriumsalz gaben 0,1209 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_3NSNa$:	Gefunden:	
		1.	2.
Na	7,34	7,43	7,52 %

Aethylbenzylmetanilsaures Baryum,



Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes bedingt einige Abweichungen von dem für das Methylderivat befolgten Darstellungsverfahren.

20 Grm. monoäthylmetanilsaures Baryum, in 100 Ccm. Wasser gelöst, werden mit 12 Grm. Benzylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Im Laufe einer Stunde giebt man eine Lösung von 10 Grm. Baryumhydroxyd in 100 Ccm. Wasser hinzu und erhitzt weitere drei Stunden auf dem Wasserbad. Das überschüssige Benzylchlorid wird mit Wasserdampf abgetrieben.

Aus heissen wässrigen Lösungen krystallisirt das Salz beim Erkalten in nadelförmigen Prismen. 100 Theile Wasser von 98,5° lösen 0,285 Theile des Salzes.

1. 1,0336 Grm. verloren 0,0734 Grm. H_2O.
2. 0,4722 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1500 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{30}H_{32}O_6N_2S_2Ba + 3H_2O$:	Berechnet für $C_{30}H_{32}O_6N_2S_2Ba$:
H_2O	7,04	—
Ba	—	19,11 %

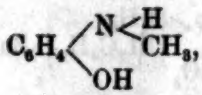
	Gefunden:	
	1.	2.
H_2O	7,16	—
Ba	—	18,68 %

IV. Ueber alkylirte Metamidophenole.

Durch Verschmelzen mit Alkali lassen sich die alkylirten Metanilsäuren in die entsprechenden Amidophenole überführen. Der Eintritt von Alkylresten in die Amidogruppe verlangsamt die Reaction. Auch sind die Alkylderivate empfindlicher gegen hohe Temperatur als das Amidophenol. Die Schmelze soll desshalb bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt werden, selbst wenn dadurch eine Verlängerung des ganzen Prozesses bedingt wird.

Mit Kali verläuft die Reaction rascher als bei Anwendung von Natron.

Monomethylmetamidophenol,



150 Grm. Kaliumhydroxyd werden in einem Eisen- oder Kupfertiegel mit 15 Ccm. Wasser geschmolzen; hierauf trägt man bei ca. 200° in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren (von Hand) 50 Grm. trockne Monomethylmetanilsäure ein. Jetzt setzt man einen gut schliessenden Deckel mit mechanischem Rührwerk ein und erhitzt weiter während ca. 8 Stunden auf 200°—220°. Die braune Schmelze, welche beinah fest geworden, wird nach dem Erkalten in ca. $^1/_2$ Lit. heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und die schweflige Säure daraus durch Kochen vertrieben. Nach dem Erkalten und Uebersättigen mit Bicarbonat extrahirt man mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein braunes, dickflüssiges Oel, das allmählich zu einer gelbbraunen Masse

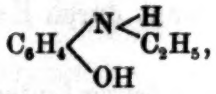
erstarrt, die durch Vacuumdestillation gereinigt werden kann. Bei einem Druck von 12 Mm. (Hg) destillirt das Produkt bei 170°. Die Reinigung kann auch durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure unter Eiskühlung bewerkstelligt werden.

0,1067 Grm. gaben bei 19° und 710 Mm. 11,5 Ccm. N.

	Berechnet für C_7H_9ON:	Gefunden:
N	11,38	11,48 %

Monomethylmetamidophenol ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und besonders leicht in Essigäther löslich und liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhyrid ein gelblichrothes Rhodamin.

Monoäthylmetamidophenol,



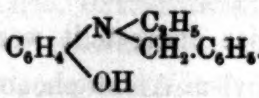
wird ähnlich dem vorigen gewonnen und stellt, durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt, ein weisses, bei 62° schmelzendes Krystallpulver dar. Unter einem Druck von 12 Mm. destillirt es bei 176°.

1. 0,1770 Grm. gaben bei 13,5° und 730 Mm. 16,2 Ccm. N.
2. 0,0929 Grm. gaben bei 17° und 720 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_8H_{11}ON$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	10,22	10,34	10,27 %

Es ist etwas schwerer löslich als das Methylderivat. Aus heissem Wasser scheidet es sich ölig aus, oder, beim langsamen Erkalten, in Form von farblosen, mikroskopischen Kryställchen. Chloroform und Essigäther sind gute Lösungsmittel. Es löst sich ebenfalls leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol, schwer dagegen in Ligroïn.

Aethylbenzylmetamidophenol,



Für die Darstellung dieses Körpers empfiehlt sich eine etwas höhere Schmelztemperatur, 240°—260°.

In die Schmelze aus 100 Grm. Kali und 10 Ccm. Wasser

werden bei 230°—240° im Laufe von ca. 1 Stunde unter fortwährendem Rühren portionenweise 35 Grm. äthylbenzylmetanilsaures Natrium eingetragen. Darauf steigert man die Temperatur unter stetem Rühren auf 240°—250° und erhält sie während 1 Stunde auf der gleichen Höhe. In diesem Stadium findet die Hauptreaction statt. Gegen den Schluss erhitzt man kurze Zeit auf 260°.

Die kalte, pulverisirte Schmelze wird in Wasser gelöst. Aus der filtrirten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung scheidet sich der grösste Theil des entstandenen Aethylbenzylmetamidophenols an der Oberfläche als Oel ab. Letzteres wird getrennt und mit Aether behandelt. Der in der sauren Flüssigkeit gelöst gebliebene Antheil kann nach dem Vertreiben der schwefligen Säure (durch Kochen) und darauf folgendem Neutralisiren mit Bicarbonat durch Extrahiren mit Aether gewonnen werden.

Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt das Aethylbenzylmetamidophenol nach dem Abdunsten des Aethers als zähflüssiges, braunes Oel zurück, das allmählich erstarrt. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

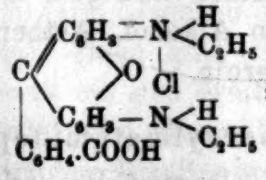
Es ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und besonders leicht in Essigäther und Chloroform, schwerer dagegen in Wasser.

0,1490 Grm. gaben bei 15° und 726 Mm. 8,0 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	6,17	6,02 %.

V. Ueber Aethyl- und Aethylbenzyl-Rhodamin

Das Phtaleïn des Monoäthylmetamidophenols,



kann in folgender Weise dargestellt werden.

20 Grm. Monoäthyl-m-Amidophenol und 24 Grm. Phtalsäureanhydrid werden in einem Kolben im Oelbade während ca. acht Stunden auf 180° erhitzt, bis die Schmelze fest wird. Nach dem Erkalten wird das Reactionsprodukt in fein ge-

pulvertem Zustande mit verdünntem Amoniak 12 Stunden lang in der Kälte und ebenso lang auf dem Wasserbade behufs Entfernung der überschüssigen Phtalsäure digerirt. Der mit heissem Wasser gut ausgewaschene Rückstand wird mehrfach mit warmer, 1 procent. Salzsäure extrahirt. Aus den vereinigten Auszügen scheidet sich das Chlorhydrat des Diäthylrhodamins in grünglänzenden, prächtig schimmernden Nadeln ab. Die letzten Antheile werden aus den Mutterlaugen durch Kochsalz gefällt.

Die Farbbase ist in Wasser und Benzol schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. In Wasser lösen sich die Salze mit rother Farbe und orangegelber Fluorescenz, die auch in alkoholischer Lösung bemerkbar ist. Zinkstaub entfärbt die wässrige Lösung.

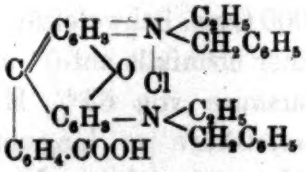
Für die Analyse wurde die Farbbase mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

1. 0,3016 Grm. gaben bei 18,5° und 727,4 Mm. 20,0 Ccm. N.
2. 0,3040 Grm. gaben bei 20,0° und 720 Mm. 20,5 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3O_2$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	7,25	7,28	7,26 %.

Rhodamin 6 G des Handels ist zum grössten Theil ein an der Carboxylgruppe alkylirtes Derivat des vorstehend beschriebenen Diäthylrhodamins.

Phtaleïn des Aethylbenzylmetamidophenols,



Für die Gewinnung desselben werden 10 Grm. Aethylbenzylmetamidophenol mit 12 Grm. Phtalsäureanhydrid 6 Stunden lang im Oelbade auf 170°—180° erhitzt. Die erkaltete grünglänzende Schmelze wird gepulvert, mit 10 Grm. Ammoniumcarbonat innig gemischt und mit ca. 100 Ccm. Toluol bei 70° während ca. 12 Stunden digerirt. Die Farbbaselösung wird abgegossen und die Extraction des Rückstandes mit frischem Toluol mehr-

fach wiederholt. Der Toluollösung entzieht man das Rhodamin mit Salzsäure.

Aus der warmen Lösung scheidet sich der Farbstoff als braunrothes, grünglänzendes Pulver ab, das in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Die carmoisinroth gefärbten Lösungen zeigen intensive, gelbe Fluorescenz.

Die freie Base, durch Verdunsten der Toluollösung erhalten, löst sich beinah farblos in Benzol und Toluol.

Die Farbbase gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0620 Grm. gaben bei 14° und 714 Mm. 2,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{38}H_{34}O_3N_2$:	Gefunden:
N	4,94	4,96 %.

VI. Ueber die Nitrirung des Aethylbenzylanilins.

Die alkylirten Aniline verhalten sich beim Nitriren verschieden. Monoäthylanilin geht dabei in ein Gemisch von Meta- und Para-Derivat[1]) über, während Dimethyl- und Diäthylanilin vorzugsweise Metanitrokörper[2]), Benzylidenanilin ausschliesslich Paraverbindung[3]) liefern. Es war, als Ergänzung unserer Versuche, interessant zu ermitteln, ob sich das Aethylbenzylanilin ähnlich dem Dimethylanilin oder analog wie das ihm verwandte Benzyliden-Anilin verhalten werde. Im ersteren Falle wäre der Weg zu einer zweiten Darstellungsmethode der Alkylbenzyl-m-amidophenole angebahnt. Der Versuch hat in anderem Sinne entschieden.

50 Grm. Aethylbenzylanilin (Siedep. 196°—197° bei 29 Mm. Druck), in 1000 Grm. Schwefelsäure von 66° B. gelöst, werden bei 0° mit einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Mischung von 23 Grm. Salpetersäure von 65% HNO_3-Gehalt (1 Mol.) und 150 Grm. Schwefelsäure so langsam versetzt, dass die Temperatur nicht über 5° steigt. Nach sechs- bis achtstündigem Stehen trägt man die gelbbraune Lösung in 2 Lit. Eiswasser ein und neutralisirt mit Soda. Der sich ausscheidende braunrothe Körper wird gesammelt und durch Behandeln mit

---

[1]) Ber. 19, 546 (1886), Nölting u. Stricker.
[2]) Das. 19, 198 (1886), Groll.
[3]) Das. 27, 222 R. (1894).

Aether gereinigt. Beim Stehen scheiden sich aus der ätherischen Lösung grosse, warzenförmige, rothe Krystalle aus, die hartnäckig Mutterlauge zurückhalten und bei der Analyse Zahlen liefern, welche auf eine Mononitroverbindung stimmen.

1. 0,2466 Grm. gaben bei 16° und 710,5 Mm. 24 Ccm. N.
2. 0,2796 Grm. gaben bei 13° und 720 Mm. 26,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	10,94	10,83	10,75 %.

Diese Nitroverbindung ist in Wasser schwer löslich, löst sich dagegen in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln; mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Durch Zinn und Salzsäure entsteht in alkoholischer Lösung eine ölige Base, welche mit Phtalsäureanhydrid kein Rhodamin liefert, sich also nicht wie ein Metaderivat verhält. Dagegen gibt sie, analog dem Dimethyl-p-phenylendiamin, mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in salzsaurer Lösung einen blauen Farbstoff.

Nach diesen Reactionen ist der entstandene Körper als ein Paranitroderivat aufzufassen.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums, den 25. März 1901.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

III. Ueber Benzylazid;

von

Th. Curtius und A. Darapsky.

Wie Wohl und Oesterlin[1]) und der eine von uns[2]) gezeigt haben, entsteht aus dem sehr beständigen Nitrosobenzylhydrazin $C_6H_5.CH_2.N(NO).NH_2$ durch Abspaltung von Wasser Benzylazid $C_6H_5.CH_2.N_3$. Dass das Produkt aus Benzylhydrazin und salpetriger Säure, sowie das daraus entstehende Benzylazid die erwartete Constitution besitzen, ergiebt sich aus den nachfolgenden Beobachtungen mit voller Sicherheit. Das so sehr beständige Nitrosobenzylhydrazin condensirt sich, wie der eine von uns nachgewiesen hat[3]), leicht bei Gegenwart von Mineralsäuren in wässriger Lösung mit Aldehyden zu denselben Nitrosohydrazonen, welche man durch Einwirkung von salpetriger Säure sowohl auf die partiell, wie die vollständig reducirten Benzaldazine[3]) erhält. Der eine von uns hat mit Herrn Pauli[4]) am o-Chlorbenzaldazin diese Erscheinungen noch einmal einwandsfrei bestätigt.

Benzylazid ist gegen Alkali absolut beständig; es spaltet dabei niemals durch Hydrolyse Stickstoffwasserstoff ab. Wohl und Oesterlin haben ebenfalls schon diese Beobachtung gemacht und daraufhin die Vermuthung ausgesprochen[5]), dass dem Benzylazid vielleicht gar nicht die Constitution eines Esters der Stickstoffwasserstoffsäure zukäme. Wir haben den Beweis geliefert, dass dem doch so ist, indem

---

[1]) Ber. **33**, 2741 (1900).

[2]) Curtius, Ber. **33**, 2562 (1900).

[3]) Curtius, dies. Journ. [2] **62**, 83 ff. (1900); E. Haager, Ueber die Reduction von Metaxylobenzalazin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler; A. Propfe, Ueber die Reduction des p-Tolylazins. Inaug.-Diss., Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

[4]) Curtius u. Pauli, Ber. **34**, 847 (1901).

[5]) Ber. **33**, 2741 (1900).

Benzyljodid und Stickstoffsilber, ersteres in ätherischer Verdünnung, schon in der Kälte glatt ein Benzylazid ergeben, welches in jeder Beziehung mit dem aus Benzylhydrazin erhaltenen identisch ist.

Wir haben ferner die Einwirkung von Mineralsäuren auf Benzylazid untersucht und eine Reihe sehr merkwürdiger, gleichzeitig verlaufender Processe dabei aufgefunden. Schon bei der Einwirkung von mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt Benzylazid in der Wärme Stickstoff, eine Reaction, die quantitativ der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5.CH_2.N_3} = \underset{\text{Rest}}{C_6H_5.CH_2.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}} + N_2$$

entspricht.

Der so entstehende Rest $C_6H_5.CH_2.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}$ erleidet folgende Umlagerungen:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Rest}}{C_6H_5.CH_2.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Imidoaldehyd}}{C_6H_5.CH:NH} \xrightarrow{+\,H_2O} \underset{\text{Aldehyd.}}{C_6H_5.CHO} + NH_3$$

Es entstehen als Endprodukte Benzaldehyd und Ammoniak. Bis zu 19% vom Benzylazid wurden als Benzaldehyd erhalten.

II. Der Rest $C_6H_5.CH_2.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}$ lagert sich unter gleichzeitiger Hydrolyse nach dem Schema:

$$\underset{\text{Rest}}{C_6H_5.CH_2.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Methylenamin}}{C_6H_5.N:CH_2} \xrightarrow{+\,H_2O} \underset{\text{Amin}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O}$$

in Anilin und Formaldehyd um.

Der Verlauf der letzteren Reaction ist sehr bemerkenswerth: er entspricht der Umlagerung der Säureazide in Aminbasen. Statt Kohlensäure entsteht hier Formaldehyd. Wie mittels der Säureazide Carboxyl durch Amid ersetzt wird, so kann man nunmehr durch die Benzylazide — die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction muss noch bestätigt werden — Methyl durch Amid ersetzen. So entsteht aus Toluol Anilin:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Benzyljodid}}{C_6H_5.CH_2.J} \longrightarrow \underset{\text{Benzylazid}}{C_6H_5.CH_2.N_3} \longrightarrow \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2}$$

Bei dieser Reaction werden reichliche Mengen von Anilin, aber nur wenig Formaldehyd erhalten; die Hauptmenge beider Körper condensirt sich unter dem Einfluss von Mineralsäuren zu Salzen einer Base, welche bei Einwirkung von Anilin auf Formaldehyd in saurer Lösung schon früher wiederholt beobachtet worden ist.[1]) Dieselbe Substanz erhielten wir aus der zuerst von Tollens[2]) als Anhydroformaldehydanilin beschriebenen Verbindung überaus leicht durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme.[3]) Die Constitution dieser gelben, stark basischen Verbindung ist noch nicht aufgeklärt. Derselbe ist dadurch charakterisirt, dass er nur in Chloroform leicht löslich ist, aber unter der Einwirkung von Mineralsäuren, auch von Essigsäure tief gelbroth bis blutroth gefärbte, wasserlösliche Salze giebt. Diese Base lässt sich wie Anilin diazotiren, mit Resorcin z. B. zu einem rothen Azofarbstoff condensiren. Diese Substanz bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

III. Noch eine dritte Umwandlung erleidet Benzylazid unter dem Einfluss von Mineralsäuren: es bildet sich eine reichliche Menge von Benzylamin, welches in Folge seines Siedepunktes mit dem Anilin zugleich erhalten wird. Man trennt das constant siedende Gemisch durch Einwirkung von Kohlensäure auf seine ätherische Lösung: Benzylamincarbonat scheidet sich aus. Da Benzylazid, wie wir nachgewiesen haben, durch stärkstes Ammoniak, ebenso wenig wie durch Alkalien verseift wird, die Gesammtreaction ausserdem ja in stark saurer Lösung verläuft, ist die Entstehung von Benzylamin bei der beschriebenen Reaction aus Benzylazid und Ammoniak wohl ausgeschlossen. Vielmehr erscheint es nicht unmöglich, bei dem überaus anormalen Verlauf des gesammten Processes, dass im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5.CH_2.N_3} + H_2O = \underset{\text{Amin}}{C_6H_5.CH_2.NH_2} + N_2O$$

---

[1]) Vergl. u. A.: Raikow, Chem. Zeit., Jahrg. XX, 306—307 (1896).

[2]) Ber. 17, 658 (1884).

[3]) Siehe auch D.R.P. 95184 vom 4. December 1894, Kl. 12 und D.R.P. 83544 vom 10. November 1894, Kl. 12. Kalle u. Co.

partiell Benzylamin und Stickoxydul entstehen. Das letztere neben dem entstehenden Stickstoff nachzuweisen, ist uns aber nicht gelungen.

IV. Endlich entsteht bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Benzylazid auch etwas Stickstoffwasserstoff, offenbar durch eine Hydrolyse, welche durch Alkalien nicht eingeleitet werden kann.

Experimentelles.

Darstellung des Benzylazids

A) Aus Benzylhydrazin.

Zur Gewinnung des Benzylhydrazins bedienten wir uns der von dem einen von uns[1]) und gleichzeitig auch von Wohl und Oesterlin[2]) aufgefundenen Reduction des Benzaldazins $C_6H_5.CH:N.N:CHC_6H_5$ zu Benzalbenzylhydrazon $C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.C_6H_5$ und Spaltung des letzteren mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$ und salzsaures Benzylhydrazin $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2HCl$. Verwendet man hierbei einen starken Ueberschuss an verdünnter Salzsäure, verdampft nach dem Abblasen des Benzaldehyds die salzsaure Lösung in der früher[3]) beschriebenen Weise im Vacuum zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heissem absolutem Alkohol um, so scheiden sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung dicke, kurze Prismen ab, die bei 145° unter Aufschäumen schmelzen. Dieses Salz ist das früher noch nicht erhaltene Bichlorid des Benzylhydrazins $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, 2HCl.

0,1901 Grm. Substanz gaben 24,3 Ccm. N bei 17,5° u. 752 Mm. B.
0,4534 Grm. Substanz gaben 0,6623 Grm. AgCl.
0,2719 Grm. Substanz gaben 0,3974 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{12}N_2Cl_2$:	Gefunden:	
N	14,36	14,64	—
Cl	36,41	36,14	36,16 %.

Benzylhydrazinbichlorhydrat ist in Alkohol auch in der Wärme bedeutend schwerer löslich, wie das einfach saure Salz und geht bei längerem Kochen damit unter Abgabe von Salz-

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] **62**, 90 (1900).
[2]) Ber. **33**, 2736 (1900).
[3]) Dies. Journ. [2] **62**, 95 (1900).

säure in letzteres über. Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von freiem Benzylhydrazin mit gasförmiger Salzsäure entsteht dasselbe Benzylhydrazinbichlorhydrat vom F. P. 145°. Benzylhydrazin verhält sich somit gegen Salzsäure ganz so, wie Aethylhydrazin.[1])

Zur Darstellung von Nitrosobenzylhydrazin ist die Anwendung von reinem Benzylhydrazinmonochlorhydrat erforderlich. Das hierbei von Wohl und Oesterlin[2]) angewandte Verfahren — Auflösen von salzsaurem Benzylhydrazin in überschüssiger Natriumnitritlösung und Erwärmen — liefert bessere Ausbeute, als die früher von dem einen von uns[3]) beschriebene Ausführung der Reaction in der Kälte unter Zusatz einer Spur Mineralsäure. Man erhitzt zweckmässig eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Das sich hierbei als gelbes Oel abscheidende Nitrosobenzylhydrazin erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen. Zur Reinigung krystallisirt man aus der 27-fachen Menge kochenden Wassers um. Ausbeute bis zu 76%. Den bereits früher beschriebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, dass die wässrige Lösung des Nitrosobenzylhydrazins noch in starker Verdünnung mit Eisenchloridlösung eine schöne violette Färbung giebt[4]), die nach längerem Stehen und ebenso auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet.

Unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure geht Nitrosobenzylhydrazin in Benzylazid über. Man verfährt am besten auf folgende Weise: 10 Grm. Nitrosobenzylhydrazin werden mit 100 Ccm. 10 procent. Schwefelsäure übergossen. Man erhitzt die Mischung etwa 1 Stunde lang im siedenden Wasserbad und leitet sodann Wasserdampf hindurch. Das gebildete Benzylazid geht hierbei innerhalb kurzer Zeit als leicht bewegliches, farbloses Oel über. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Das beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Oel wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. Benzylazid siedet unter 11 Mm. Druck bei 74° (Faden ganz im Dampf). Ausbeute bis zu 82%. Auch bei Verarbeitung grösserer

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. 199, 291 (1879).
[2]) Ber. 33, 2740 (1900).
[3]) Curtius, Ber. 33, 2561 (1900).
[4]) Vergl. Curtius u. Pauli, Ber. 34, 852 (1901).

Mengen Nitrosobenzylhydrazin erhält man die gleiche Ausbeute.

B) Aus Stickstoffsilber und Benzyljodid.

2,6 Grm. Stickstoffnatrium werden in 100 Ccm. Wasser gelöst, und darauf 40 Ccm. Normal-Silbernitratlösung hinzugefügt. Das ausfallende Stickstoffsilber wird nach kurzem Stehen abgesaugt, zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen (Vorsicht!!). Man bringt sodann sofort den Niederschlag mit dem Filter zusammen noch ätherfeucht in einen Kolben, übergiesst mit 50 Ccm. Aether und giebt unter Umschwenken eine Lösung von 7,7 Grm. Benzyljodid (berechnet 8,72 Grm.) in dem gleichen Volumen Aether auf einmal hinzu. Sofort scheidet sich gelbes Jodsilber ab. Nach einiger Zeit filtrirt man die ätherische Lösung vom Jodsilber und unverbrauchten Stickstoffsilber ab und trocknet dieselbe über Chlorcalcium. Beim Fractioniren im Vacuum geht die vollkommen farblose, lichtbrechende Flüssigkeit constant unter 11 Mm. Druck bei 74° (Faden ganz im Dampf) über. Die so erhaltene Verbindung stimmt ausser im Siedepunkt auch im Geruch und den übrigen physikalischen Eigenschaften und ebenso im chemischen Verhalten vollkommen mit der aus Nitrosobenzylhydrazin und verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Substanz überein. 7,7 Grm. Benzyljodid gaben 3,8 Grm. Benzylazid = 80,9% Ausbeute.

Verhalten gegen Wasser.

1,3 Grm. Benzylazid wurden mit 30 Ccm. Wasser 6 Stunden lang am Rückflusskühler eines Gasmessapparates[1]) gekocht. Gasentwicklung trat nicht ein. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, letzterer über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Hierbei wurden zurückerhalten: 0,79 Grm. reines Benzylazid vom Siedepunkt 74° bei 11 Mm. Die wässrige Flüssigkeit reagirte völlig neutral; dieselbe ward mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht, auf dem Wasserbad stark eingedampft, nach dem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 38, 418 (1888).

reagirte neutral und gab mit Silbernitrat keine Fällung von Stickstoffsilber.

Benzylazid bleibt somit beim anhaltenden Kochen mit Wasser völlig unzersetzt; der bedeutende Fehlbetrag von 0,51 Grm. beruht hauptsächlich auf der recht beträchtlichen Flüchtigkeit des Benzylazids mit Aetherdämpfen.

Verhalten gegen Alkohol.

1,3 Grm. Benzylazid wurden in 10 Ccm. absoluten Alkohols gelöst, und diese Lösung 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Gasentwicklung war nicht wahrnehmbar, was auf die gleiche Weise wie oben nachgewiesen wurde. Darauf wurde der Alkohol durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entfernt, und das zurückbleibende Oel im Vacuum überdestillirt. Auf diese Weise wurden 1,05 Grm. vollkommen reines Benzylazid vom Siedepunkt 74° bei 11 Mm. zurückgewonnen.

Verhalten gegen alkoholisches Kali.

Die für einen Benzylester des Stickstoffwasserstoffs äusserst merkwürdige, schon beobachtete[1]) Beständigkeit gegen Alkali veranlasste uns, den Versuch von Wohl und Oesterlin unter Anwendung eines grossen Ueberschusses an alkoholischem Kali zu wiederholen.

1,3 Grm. Benzylazid wurden mit einer Lösung von 3 Grm. reinem Kali in 30 Ccm. Alkohol 6 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Die Lösung färbte sich hierbei roth, blieb aber bis zu Ende klar. Gasentwicklung war nicht nachzuweisen. Nach dem Erkalten ward die alkoholische Flüssigkeit mit 150 Ccm. Wasser verdünnt und einige Male ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszug wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, Abdestilliren des Aethers u. s. w. 0,74 Grm. völlig reines Benzylazid vom Siedepunkt 74° bei 11 Mm. zurückerhalten. Die wässrig-alkoholische Lösung ward auf dem Wasserbad stark eingedampft und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillirt: das Destillat lieferte auf Zusatz von Silbernitrat keine Spur Stickstoffsilber.

---

[1]) Curtius, Ber. 33, 2562 (1900); Wohl u. Oesterlin, Ber. 33, 2741 (1900).

Wir können somit die Angaben von Wohl und Oesterlin[1]) vollkommen bestätigen.

Parallelversuch mit Benzylchlorid.

1,4183 Grm. reines Benzylchlorid vom Siedepunkt 62° bei 11 Mm. wurden mit einer Lösung von 3 Grm. reinem Kali in 30 Ccm. Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen trübte sich die Mischung, und bald darauf begann sich Chlorkalium in Krystallen abzuscheiden. Die gelbliche Flüssigkeit ward nach dem Erkalten mit 200 Ccm. Wasser verdünnt. Das hierbei ausgeschiedene gelbe Oel besass den Geruch des Benzyläthyläthers. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Die Hauptmenge destillirte bei 67°—68° unter 9 Mm. über. Unter gewöhnlichem Druck wurde ein Siedepunkt von 185° beobachtet; es lag somit reiner Benzyläthyläther[2]) vor. Die wässrig-alkoholische Lösung ward zunächst stark eingedampft, von geringen Verunreinigungen filtrirt, und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt. Hierbei wurden 1,5712 Grm. AgCl erhalten; die quantitative Spaltung verlangt 1,6089 Grm. AgCl. Benzylchlorid wird mithin unter den obigen Bedingungen so gut wie vollständig zersetzt.

Verhalten gegen Bleinitratlösung.

Benzylchlorid geht beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Blei in Benzaldehyd über;[3]) Benzylazid dagegen bleibt unter denselben Bedingungen völlig unverändert.

1,3 Grm. Benzylazid wurden mit einer Lösung von 3 Grm. Bleinitrat in 20 Ccm. Wasser 6 Stunden lang anhaltend gekocht, ohne dass Gasentwickelung eintrat. Nach dem Erkalten ward mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet, und der Aether abdestillirt. Das rückständige Oel ging im Vacuum völlig constant bei 74° unter 11 Mm. über und war somit unverändertes Benzylazid. Es wurden so 0,71 Grm. zurückgewonnen.

---

[1]) A. a. O. [2]) Cannizzaro, JB. 1856, S. 581.
[3]) Lauth u. Grimaux, Bull. 7, 106 (1867).

Benzylazid ist mithin nicht nur gegen verseifende alkalische Mittel, sondern auch oxydirenden Einflüssen gegenüber merkwürdig beständig.

Verhalten gegen Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bereits in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit auf Benzylazid ein. Man bedient sich darum zweckmässig einer vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Säure. Bringt man eine derartige Mischung bei Zimmertemperatur mit Benzylazid zusammen, so tritt auch bei längerem Stehen keinerlei Veränderung ein. Erwärmt man aber gelinde, so beginnt die Säure alsbald, sich milchig zu trüben, das auf der Säure als Oel schwimmende Azid färbt sich braun, und gleichzeitig tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Man muss durch fortwährendes Umschütteln für eine innige Mischung des Azids und der Säure Sorge tragen; anderenfalls schäumt die Flüssigkeit in Folge allzu plötzlicher Zersetzung leicht über. Das entwickelte Gas zeigte die bekannten indifferenten Eigenschaften des Stickstoffs. Darüber, ob dasselbe auch Stickoxydul enthält, wird die nähere Untersuchung Klarheit schaffen. Die Menge des erhaltenen Gases unter der Voraussetzung, dass reiner Stickstoff vorliegt, entsprach der Abgabe von je 2 Stickstoffatomen auf je 1 Mol. Benzylazid.

I. 0,2283 Grm. Subst. gaben 41,8 Ccm. N bei 16° u. 754 Mm. B.
II. 0,1834 Grm. Subst. gaben 34,3 Ccm. N bei 17° u. 754 Mm. B.
III. 0,2122 Grm. Subst. gaben 40,6 Ccm N bei 18° u. 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_7H_7N_3$:	Gefunden:		
N	21,05	21,18	21,53	21,63 %.

Zu diesen Analysen wurden je 5 Ccm. einer Mischung gleicher Raumtheile concentrirter Schwefelsäure und Wasser verwandt.

Neben der Stickstoffentwicklung macht sich besonders zu Anfang des Kochens der charakterisische, stechende Geruch des Formaldehyds bemerkbar, gegen Ende riecht die dunkelbraune Lösung deutlich nach Bittermandelöl, das beim Destilliren mit den Wasserdämpfen übergeht.

Zur quantitativen Bestimmung des entstandenen Benzaldehyds verfuhren wir folgendermaassen.

Benzylazid wurde mit Schwefelsäure (1:1) — 10 Ccm. Säure auf 1 Grm. Azid — am Rückflusskühler zuerst gelinde und schliesslich bis zum Sieden erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde die dunkelbraunrothe Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, der entstandene Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestillirt, in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und als Benzalazin zur Wägung gebracht.

I. 2,95 Grm. Benzylazid gaben 0,37 Grm. Benzalazin, entsprechend 16,0 %.

II. 2,06 Grm. Benzylazid gaben 0,28 Grm. Benzalazin, entsprechend 17,4 %.

III. 6,6 Grm. Benzylazid gaben 0,99 Grm. Benzalazin, entsprechend 19,2 %.

Das rohe Benzalazin schmolz bei 91°—92°. Zur Analyse ward dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. F. P. 93°.

0,2490 Grm. Substanz gaben 29,8 Ccm. N bei 18° und 747 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	13,46	13,58 %.

Nach der oben entwickelten Anschauung über die Entstehung von Benzaldehyd aus Benzylazid[1]) war auf je 1 Mol. Benzaldehyd, bezw. $^1/_2$ Mol. Benzalazin die Bildung von je 1 Mol. Ammoniak zu erwarten. In der That gab die braunrothe schwefelsaure Lösung bei dem Uebersättigen mit Kalilauge reichlich Ammoniak. Wir versuchten die Menge des entstandenen Ammoniaks in der gewöhnlichen Weise durch Abdestilliren der alkalischen Lösung, Auffangen des Destillats in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Wägung des zurückbleibenden Chlorammoniums zu ermitteln. Das Gewicht des so erhaltenen Rückstandes war indessen bei zwei Versuchen mehr als 6mal so gross, als die erwartete Menge Salmiak. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol gingen reichliche Mengen in Lösung; der hierbei ungelöst bleibende Theil erwies sich nunmehr als reines Chlorammonium. Der mit Platinchlorid in concentrirter wässriger Lösung entstehende gelbe Niederschlag krystallisirte aus heissem Wasser in den

[1]) Vergl. die Einleitung.

charakteristischen, röthlich gelben Oktaëdern des Platinsalmiaks.

0,1978 Grm. Substanz gaben 0,0860 Grm. Pt.

	Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	43,86	43,48 %.

Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten schöne, glänzende Blättchen, die indess keinen scharfen Schmelzpunkt besassen. Dieselben begannen gegen 200° zu erweichen, färbten sich bei weiterem Erhitzen violett, schmolzen indessen völlig erst über 250°. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wurde mit Kalilauge ein Oel ausgefällt. Letzteres ward mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Das Oel ging hierbei völlig constant bei 67° unter 10 Mm. Druck über. Das Destillat zeigte den charakteristischen Geruch des Anilins und lieferte dessen sämmtliche Reactionen: Die wässrige Lösung färbte sich mit Chlorkalklösung violett, Chlorkalk und Schwefelammonium erzeugten eine vorübergehende Rosafärbung, ein Tropfen der reinen Base färbte sich beim Zerreiben mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat intensiv blau, beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali entstand der betäubende Geruch des Phenylcarbylamins, die salzsaure Lösung endlich färbte einen Fichtenholzspahn sofort intensiv gelb. Eine Probe reinen, auf anderem Wege gewonnenen Anilins zeigte in demselben Apparat genau den gleichen Siedepunkt, nämlich 67° bei 10 Mm. Wir glaubten bereits „chemisch reines" Anilin in Händen zu haben. Eine zur Controlle ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab indess 1% Stickstoff zu wenig.

0,2351 Grm. Substanz gaben 28,9 Ccm. N bei 17° und 750 Mm. B.

	Berechnet für C_6H_7N:	Gefunden:
N	15,05	14,08 %.

Das Anilin war mithin durch eine stickstoffärmere Base von genau gleichem Siedepunkt verunreinigt. Die Natur dieser zweiten Base wurde durch ihr Verhalten gegen Kohlensäure alsbald erkannt. Ein Teil der im Ansatzrohr des Fractionskolbens haften gebliebenen Oeltropfen erstarrte über Nacht zu weissen Krystallen, die sich unter Aufbrausen in verdünnter Salzsäure lösten. Es wurde nunmehr das erhaltene gesammte

Basengemisch in viel Aether gelöst, und längere Zeit Kohlensäuregas eingeleitet. Der hiebei entstehende weisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Niederschlag ward abfiltrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft. Die zurückbleibenden glänzenden Blätter schmolzen nunmehr scharf bei 253°. Die Analyse der im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab, dass salzsaures Benzylamin vorlag.

0,2927 Grm. Substanz gaben 24,8 Ccm. N bei 15° und 744 Mm. B.
0,0939 Grm. Substanz gaben 0,0937 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{10}NCl$:	Gefunden:
N	9,76	9,71 %
Cl	24,74	24,69 „ .

Da Anilin und Benzylamin bei fast gleicher Temperatur 183,7° (corr.) bezw. 183° (corr.) sieden, ist es natürlich unmöglich, dieselben durch Destillation von einander zu trennen.

Das ätherische Filtrat vom kohlensaurem Benzylamin ward mit Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Anilin im Vacuum destillirt. Das auf diese Weise gereinigte Anilin verhielt sich nunmehr vollkommen indifferent gegen Kohlensäure. Zur Controlle seiner Reinheit ward noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,0922 Grm. Substanz gaben 11,8 Ccm. N bei 12° und 747 Mm. B.

	Berechnet für C_6H_7N:	Gefunden:
N	15,05	14,92 %.

Zur weiteren Charakterisirung des aus Benzylazid erhaltenen Anilins wurde dasselbe mit verdünter Salzsäure eingedampft, und das erhaltene salzsaure Anilin mit Natriumnitrit in Diazoamidobenzol übergeführt. Letzteres schmolz, aus Ligroïn umkrystallisirt, scharf bei 98°. Das Diazoamidobenzol wurde durch gelindes Erwärmen mit Anilin und Eisessig in Amidoazobenzol verwandelt; die entstehende tiefrothe Lösung schied nach dem Eingiessen in verdünnte Salzsäure alsbald die charakteristischen, stahlblauen Nadeln von salzsaurem Amidoazobenzol ab.

Uebersättigt man die durch Zersetzen von Benzylazid mit Schwefelsäure erhaltene rothbraune Lösung nach dem Abblasen des Benzaldehyds mit Kali, so erhält man neben Ammoniak, Anilin und Benzylamin noch einen gelben Niederschlag. Der-

selbe zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften: er ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht bereits in der Kälte mit gelbrother Farbe in Mineralsäuren und kann aus diesen Lösungen durch Zusatz von Alkalien unverändert wieder gefällt werden. In Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn ist die Verbindung äusserst schwer löslich, dagegen leicht bereits in der Kälte in Chloroform. Aus dieser Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Ligroïn in gelben Flocken wieder ab. Die Substanz ist auch in Eisessig schon bei Zimmertemperetur leicht löslich mit prachtvoll blutrother Farbe. Das Rohprodukt zeigte niemals einen einheitlichen Schmelzpunkt; es begann gegen 140° zu sintern unter Bildung einer tief dunkelrothen halbflüssigen Masse, die sich beim Erhitzen über 200° völlig unter Gasentwicklung zersetzte. Eine durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroïn gereinigte Probe verkohlte gegen 250°, ohne zu schmelzen. Die Base ist neben der schön roten Farbe ihrer sauren Lösungen namentlich durch merkwürdige Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien ausgezeichnet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt keinerlei Veränderung ein. Dagegen lässt sich die Substanz in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotiren; trägt man die so erhaltene Diazolösung in alkalische Resorcinlösung in der üblichen Weise ein, so färbt sich die Mischung sofort tiefroth. Auf Zusatz von Säuren wird der entstandene Azofarbstoff in schönen rothen Flocken gefällt.

Da beim Beginne der Einwirkung von Säuren auf Benzylazid stets der Geruch des Formaldehyd auftrat, lag die Vermuthung nahe, dass die gelbe Base ein Condensationsprodukt von Anilin und Formaldehyd sein könne.[1])

---

[1]) Die Einwirkung des Anilins auf Formaldehyd ist in Folge ihrer grossen Bedeutung für die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, namentlich in neuerer Zeit, Gegenstand eingehender Experimentaluntersuchungen gewesen. Zuerst erhielt Tollens [Tollens, Ber. 17, 658 (1884); Wellington und Tollens, Ber. 18, 3309 (1885); vgl. ferner Pratesi, Gazz. chim. 14, 354 (1884); Kolotow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1885 [1], 229—250 und Ber. 18, R. 612 (1885); Lösekann, Chem. Zeit., Jahrg. XIII, 1089 (1889)] aus Formaldehyd und Anilin in neutraler Lösung das sogenannte Anhydroformaldehydanilin, für das in neuerer Zeit zuerst durch v. Miller und Plöchl [Ber. 25, 2028 (1892)],

Dass in der That ein solches vorliegt, beweist folgender Versuch: Anilin wurde mit der zur Zersetzung des Benzylazids angewandten starken Schwefelsäure und Paraformaldehyd erwärmt. Die hierbei entstehende tiefrote Lösung gab nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Kali einen gelben, flockigen Niederschlag. Derselbe zeigte gleiches Verhalten wie der aus Benzylazid erhaltene Körper: Das Rohprodukt besass eine zwar etwas heller gelbe Färbung, begann gleichfalls gegen 140° zu sintern, war ferner ebenfalls in Alkohol, Aether Benzol und Ligroïn schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstand wie bei dem oben aus Benzylazid gewonnenen Produkt kein Formaldehyd, und ebenso wenig liess sich nach dem Destilliren mit Alkali Anilin nachweisen. Die Base löste sich ferner unter der charakteristischen Rothfärbung in Mineralsäuren, sowie auch in Eisessig schon in der Kälte leicht auf

---

dann durch Pulvermacher [Ber. **25**, 2765 (1892)], ferner durch Cambier und Brochet [Bull. [3] **13**, 413 (1895)], und endlich durch Bischoff [Ber. **31**, 3251 (1898)] die verdreifachte Formel $(C_6H_5.N:CH_2)_3$ bewiesen wurde. Später zeigten die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning [D.R.P. 53937 vom 27. November 1889, Kl. 22], dass Anhydroformaldehydanilin beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in p-Diamidodiphenylmethan, $NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH_2$, übergeführt wird. Eberhardt und Welter [Ber. **27**, 1805 (1894)] fanden, dass Formaldehyd und Anilin in alkalischer Lösung zunächst Methylendiphenyldiimid, $C_6H_5.NH.CH_2.NH.C_6H_5$, liefern, das dann durch Erhitzen mit Anilin und Anilinchlorhydrat gleichfalls in p-Diamidodiphenylmethan, $NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH_2$, verwandelt wird. Endlich gelang es den Farbwerken, vormals Meister, Lucius und Brüning [D.R.P. 87934 vom 6. September 1895, Kl. 12] ein weiteres Zwischenprodukt bei der Bildung des p-Diamidodiphenylmethans zu isoliren, nämlich das p-Amidobenzylanilin, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. Raikow [Chem. Zeit., Jahrg. XX, 306—307 (1896)] erhielt aus Anilin und Formaldehyd in der Wärme bei Gegenwart von Salzsäure eine eigenthümliche, sauerstoffhaltige Base. Kalle u. Co. [D.R.P. 95184 vom 4. December 1894, Kl. 12, nebst Zusatz D.R.P. 95600 vom 15. December 1894 und D.R.P. 96581 vom 15. Januar 1895; D.R.P. 88544 vom 10. November 1894, Kl. 12] führten Anhydroformaldehydanilin, bezw. Formaldehyd und Anilin durch Einwirkung kalter Säuren in Anhydro-p-amidobenzylalkohol über; durch Behandeln mit heissen Säuren gewannen sie aus letzterem eine Base, die sich diazotiren und zu Azofarbstoffen combiniren lässt.

und ward aus diesen Lösungen mit Alkalien wieder gefällt. Ihre Lösung in stark verdünnter Schwefelsäure liess sich endlich ebenfalls diazotiren, und die so bereitete Diazolösung mit alkalischer Resorcinlösung zu einem rothem Azofarbstoff kuppeln.

Es gelang ferner, die gleiche Base auch aus Anhydroformaldehydanilin zu erhalten, das wir nach der Methode von Kolotow[1]) durch Kochen von Paraformaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Anilin darstellten. Das so bereitete Anhydroformaldehydanilin wurde mit verdünnter Schwefelsäure anfangs gelinde erwärmt und schliesslich bis zum Sieden erhitzt. Die Verbindung ging hierbei rasch unter reichlicher Entwicklung von Formaldehyd mit tiefrother Farbe in Lösung. Auf Zusatz von Kalilauge entstand neben ölig abgeschiedenem Anilin ein gelber, flockiger Niederschlag. Derselbe ward abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Anilins zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. Die so erhaltene Verbindung erwies sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, durch die gelbrote Farbe ihrer sauren Lösungen, ihre Beständigkeit gegen Säuren und endlich ihre Diazotirbarkeit als identisch mit den einserseits aus Benzylazid und Schwefelsäure und andererseits aus Paraformaldehyd, Anilin und Schwefelsäure gewonnenen Substanzen.

6,6 Grm. Benzylazid gaben bei der Zersetzung mit Schwefelsäure: 1,5 Grm. der festen gelben Base und 1,32 Grm. eines Gemisches von Anilin und Benzylamin, das, wie sich aus der oben mitgetheilten Analyse und auch aus der Menge des daraus erhaltenen salzsauren Benzylamins ergab, aus annähernd gleichen Theilen Anilin und Benzylamin bestand.

Verhalten gegen Salzsäure.

Im Gegensatz zu concentrirter Schwefelsäure wirkt concentrirte Salzsäure in der Kälte auf Benzylazid überhaupt nicht, und auch beim Kochen nur sehr allmählich ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann roth. Zur vollständigen Spal-

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1885 [1] 229—250, und Ber. 18, R. 612 (1885).

tung muss man mehrere Stunden lang anhaltend am Rückflusskühler zum Sieden erhitzen. Hierbei entstehen die gleichen Produkte, wie sie auch bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten wurden: Stickstoff, Benzaldehyd, Ammoniak, Anilin, Formaldehyd, das gelbe basische Condensationsprodukt aus Anilin und Formaldehyd und endlich Benzylamin. Eine nähere Untersuchung des entwickelten Stickstoffs und namentlich eine Prüfung auf etwa beigemengtes Stickoxydul steht noch aus. Die Isolirung der durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzylazid erhaltenen Produkte geschah in gleicher Weise, wie dies ausführlich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure beschrieben wurde, so dass die nachstehenden kurzen Angaben genügen werden.

I. 3,38 Grm. Benzylazid gaben, 7 Stunden lang mit 50 Ccm. concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 gekocht, 0,33 Grm. Benzalazin, entsprechend 12,5 %.

II. 5,06 Grm. Benzylazid (aus Stickstoffsilber und Benzyljodid) gaben, 6 Stunden lang mit 75 Ccm. concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 gekocht, 0,46 Grm. Benzalazin, entsprechend 11,6 %.

III. 6,6 Grm. Benzylazid gaben, 10 Stunden lang mit 66 Ccm. verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,11 gekocht, 0,64 Grm. Benzalazin, entsprechend 12,4 %.

Beim Kochen mit Salzsäure werden somit geringere Mengen Benzaldehyd erhalten, als bei der Zersetzung mit Schwefelsäure; die Concentration der verwendeten Salzsäure scheint die Ausbeute nicht zu beeinflussen.

Bei Versuch III wurden in der früher beschriebenen Weise auch die übrigen neben Benzaldehyd entstehenden Produkte mit Ausnahme des Ammoniaks quantitativ bestimmt.

Aus 6,6 Grm. Benzylazid wurden auf diese Weise erhalten 1,9 Grm. der festen gelben Base und 1 Grm. des constant siedenden Gemisches von Anilin und Benzylamin; die darin enthaltene Menge Benzylamin war schätzungsweise beträchtlich grösser, als die beim Kochen von Benzylazid mit Schwefelsäure erhaltene Quantität.

Während somit die Zersetzung des Benzylazids mit Salzsäure qualitativ denselben Verlauf nimmt, wie diejenige mit Schwefelsäure, bestehen beträchtliche Unterschiede in den Mengenverhältnissen der entstehenden Spaltungsprodukte: Schwefel-

säure liefert mehr Benzaldehyd und weniger gelbes Condensationsprodukt, Salzsäure dagegen weniger Benzaldehyd, grössere Mengen der festen gelben Base und reichlichere Mengen Benzylamin.

Wie wir neuerdings gefunden haben, zeigt p-Methylbenzylazid die analogen Reactionen wie Benzylazid.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Heidelberg, April 1901.

Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen;

von

Berthold Rassow.

I. Die Reductionsprodukte von o- und p-Nitrobiphenyl und die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle;

von

Georg Friebel und Berthold Rassow.

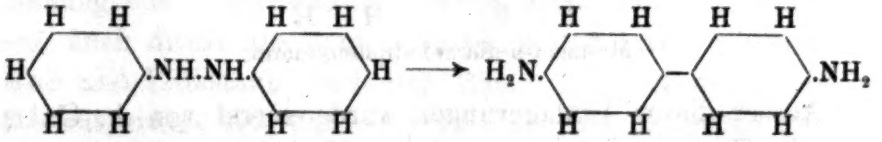
Bei der Reduction aromatischer Nitroverbindungen erhält man, je nachdem dieselbe in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird, Hydroxylamine, Amine oder Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

Es gelang J. Zimmermann[1]) im Jahre 1880 durch Reduction mit alkoholischem Kali aus dem p-Nitrobiphenyl eine Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung zu gewinnen. Er hat alsdann versucht, die letztere Verbindung in eine dem Benzidin entsprechende Basis umzulagern. Jedoch führte der Versuch weder durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure, noch durch Digestion der Hydrazoverbindung mit concentrirter Salzsäure

[1]) Ber. 13, 1960, 1961, 1962.

in geschlossenen Röhren bei 280° zu dem gewünschten Resultate. Nach seinen Angaben erhielt er stets das unveränderte Hydrazobiphenyl wieder zurück.

Zum Gelingen einer Benzidinumlagerung ist es nothwendig, dass in der Hydrazoverbindung die Para-Stellungen zu den beiden Imidgruppen unbesetzt sind. So geht z. B. Hydrazobenzol beim Behandeln mit Mineralsäuren in Benzidin über:

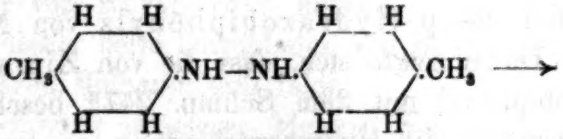


Hydrazobenzol Benzidin.

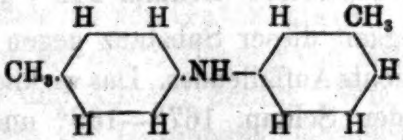
Anders liegt der Fall, wenn entweder eine oder beide Para-Stellungen im Hydrazobenzol besetzt sind.[1])

Biphenylbasen können dann nur gebildet werden, wenn entweder Substituenten aus der p-Stellung verdrängt werden, oder die sich bildenden Aminogruppen nicht in die p-, sondern in die o-Stellung zur Biphenylbindung treten. Weiterhin verläuft aber die Reaction auch so, dass nur eine Imidogruppe zur Amidogruppe unter Platzwechsel umgewandelt wird: es resultiren Semidine.

Sind beide Para-Stellungen des Hydrazobenzols besetzt, so tritt die Amidogruppe in Ortho-Stellung zu der unverändert gebliebenen Imidgruppe.



p-Hydrazotoluol

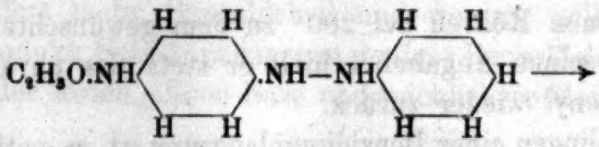


o-Amidoditolylamin.

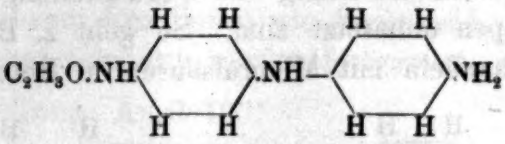
Ist dagegen nur eine Para-Stellung besetzt, so kann die Amidogruppe entweder in Ortho- oder in Para-Stellung zur Imidgruppe treten.

---

[1]) Vergl. Jacobson, Ann. Chem. **303**, 290.

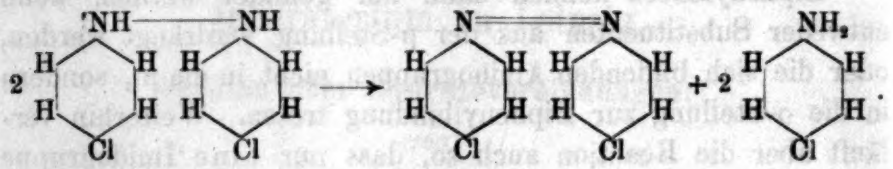


p-Acetamidohydrazobenzol



Monacet-p-diamidodiphenylamin.

Ausser diesen Umlagerungen wurde zuerst von A. Calm und K. Heumann[1]) ein anderes Verhalten von parasubstituirten Hydrazoverbindungen beobachtet. Bei einem Umlagerungsversuch mit p-Dichlorhydrazobenzol erhielten sie in quantitativer Ausbeute p-Dichlorazobenzol und p-Chloranilin.



Ganz ähnlich verlief der Prozess mit Monochlorhydrazobenzol. Es erhielten K. Heumann und Eug. Mentha[2]) als Spaltungsprodukte: Monchlorazobenzol, Anilin und Chloranilin.

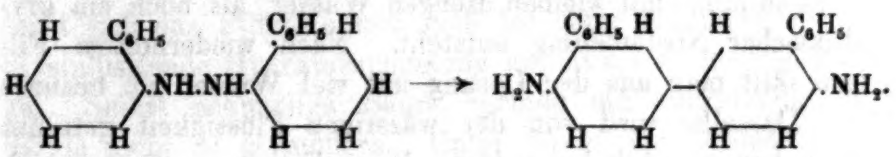
Mit diesen Erfahrungen standen die Zimmmermannschen Beohachtungen nicht im Einklang. Wir haben daher das Studium des p-Hydrazobiphenyls von Neuem aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass die von Zimmermann als p-Hydrazobiphenyl mit dem Schmp. 247° beschriebene Verbindung garnicht die Hydrazoverbindung, sondern wenig verunreinigtes p-Azobiphenyl (Schmp. 249°) gewesen ist.

Die Beständigkeit dieser Substanz gegen Salzsäure, selbst bei 280°, hat also nichts Auffallendes. Das wirkliche p-Hydrazobiphenyl zeigt den Schmp. 167°—169° und krystallisirt in atlasglänzenden, farblosen Blättchen. Es ist ausserordentlich empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft und oxydirt sich damit besonders in feuchtem Zustand fast momentan zur Azoverbindung. Durch Salzsäure wird es nicht in einer der oben

[1]) Ber. 13, 1180. [2]) Das. 19, 1680.

beschriebenen Weisen umgelagert, sondern quantitativ gespalten in p-Aminobiphenyl und p-Azobiphenyl.

Da über die Produkte der Reduction des o-Nitrobiphenyls in alkalischer Lösung nichts bekannt war, haben wir es mit alkoholischem Kali reducirt und so das o-Azobiphenyl vom Schmp. 157°—158° gewonnen. Bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium erhält man aus dieser Verbindung das o-Hydrazobiphenyl vom Schmelzp. 182°, das sich auch direkt aus dem o-Nitrobiphenyl durch alkoholisches Kali und Zinkstaub darstellen lässt. Im Gegensatz zum p-Derivat erwies sich das o-Hydrazobiphenyl als gegen die Einwirkung der Luft recht beständig. Durch Eisenchlorid wird es zum o-Azobiphenyl vom Schmelzp. 144,5° oxydirt und durch Salzsäure glatt zum Diphenylbenzidin, Schmelzp. 151°—152° umgelagert nach dem Schema:



Experimentelles.[1])

I. Darstellung von p- und o-Nitrobiphenyl.

Das für das Ausgangsmaterial nöthige Biphenyl wurde zuerst nach der von Berthelot[2]) angegebenen Methode dargestellt, nach welcher beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren Biphenyl sich bildet.

Die Gewinnung grösserer Mengen Kohlenwasserstoff gestaltete sich danach aber recht umständlich und zeitraubend. Ich versuchte daher die von Gattermann[3]) beschriebene Darstellungsweise, die auf der Zerlegung von Benzoldiazoniumsulfat durch Zinkstaub und Alkohol beruht. Wir fanden, dass diese Methode sich auch zur Gewinnung beträchtlicher Mengen Biphenyl eignet. 228 Grm. Anilin wurden in einem Gemisch von 320 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 1200 Grm. Wasser

---

[1]) Vergl. die Dissertation von Georg Friebel, Leipzig 1899.
[2]) Vergl. Ann. Chem. **209**, 339.
[3]) Ber. **23**, 1226.

gelöst und mit 184 Grm. Natriumnitrit diazotirt. Nachdem die Lösung mit 800 Grm. Alkohol versetzt war, wurden 300 Grm. Zinkstaub unter guter Turbinenrührung eingetragen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Gemisch mit gespanntem Wasserdampf behandelt und aus dem Destillat das Biphenyl in gleichmässiger Ausbeute von 50 Grm. gewonnen.

Die weitere Verarbeitung des Biphenyls zu p- und o-Nitrobiphenyl wurde in der Weise ausgeführt, wie sie Hübner[1]) von Osten und Lüddens näher beschrieben hat. 15 Grm. Biphenyl wurden in 60 Grm. Eisessig unter Erwärmung gelöst, auf 60° abgekühlt und zu der Lösung in Portionen ein 30° warmes Gemisch von 48 Grm. rauchender Salpetersäure und 48 Grm. Eisessig gegeben. Aus der erkalteten dunkelgefärbten Lösung schieden sich alsdann lange Nadeln des Paranitrobiphenyls aus. Man filtrirt von denselben ab und versetzt das Filtrat so lange mit kleinen Mengen Wasser, als noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Nach wiederholtem Filtriren fällt man aus der Lösung mit viel Wasser ein braunes Oel. Dasselbe wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich daraus wieder Krystalle des Paranitrobiphenyls aus. Von diesen wird wieder abfiltrirt und die Mutterlauge über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Nach und nach scheiden sich aus dieser letzten Lauge schöne derbe Krystalle des Orthonitrobiphenyls neben Nadeln der Paraverbindung aus. Trennt man das Gemisch beider durch Auslesen und krystallisirt jedes für sich aus Alkohol nochmals um, so erhält man die Verbindungen vollständig rein, das Paranitrodiphenyl mit dem Schmp. 113°, das Orthonitrobiphenyl bei 37° schmelzend.

Anfangs bin ich den oben gemachten Angaben vollständig gefolgt, konnte jedoch späterhin die Orthoverbindung sehr schwer krystallisirt erhalten. Grösstentheils fiel dieselbe trotz Winterkälte immer wieder als Oel aus der alkoholischen Lösung, die stets einen schwachen Geruch nach Biphenyl zeigte.

Bei der Verwendung von grösseren Portionen Biphenyl liess sich die so wie so nicht beträchtliche Ausbeute an Orthonitrobiphenyl nur bis zur Anwendung von 45 Grm. auf gleicher

[1]) Ann. Chem. 209, 340, 341.

Stufe erhalten; bei grösseren Mengen verringerte sich dieselbe zu Gunsten der Paraverbindung. Erst nach Beseitigung des Kohlenwasserstoffs durch einen kräftigen Wasserdampfstrom krystallisirt aus dem zurückbleibenden Oel, das wieder in Alkohol aufgenommen war, das o-Nitrobiphenyl reichlich in langen derben Krystallen vom Schmp. 37° aus.

II. Derivate des Para-Nitrobiphenyls.

Darstellung des Parahydrazobiphenyls, $C_6H_5.C_6H_4.NH—NH.C_6H_4.C_6H_5$.

Reducirt man das Paranitrobiphenyl in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kalilauge und einem Ueberschuss von Zinkstaub in der Wärme, so färbt sich die Lösung erst dunkelbraun, dann roth und zuletzt schwach gelblich. Vom überschüssigen Zinkstaub durch einen Dampftrichter abfiltrirt, färbt sich das Filtrat sofort gelb bis roth und auch die auskrystallisirende Hydrazoverbindung nimmt sofort dieselbe Farbe an. Selbst schweflige Säure vermag die eintretende Oxydation nicht zu verhindern. Unter diesen Umständen musste eine Verbesserung der Methode ausfindig gemacht werden, und um der Oxydation beim Umkrystallisiren vorzubeugen, verfuhr ich folgendermassen. Nachdem die Reduction beendet war, verband ich den Rundkolben, in welchem die Reaction vor sich gegangen war, mit einem absteigenden Kühler und destillirte den Alkohol unter stetem Durchleiten von Kohlensäure im luftverdünnten Raume vollständig ab. Ohne dass Luft eintreten konnte, liess ich nach dem Abkühlen des Kolbens absoluten Aether, aus welchem durch Kohlensäure ebenfalls die absorbirte Luft verdrängt worden war, in denselben saugen und brachte die Hydrazoverbindung in Lösung. Nach dem Abfiltriren im Kohlensäurestrom, der durch den durchbohrten Deckel des Trichters eingeleitet wurde, und Verdunsten des Aethers erhielt ich die Verbindung in farblosen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 167°—169°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Zusammentreffen mit Luft oxydiren sie sich mit grosser Schnelligkeit, zumal wenn etwas Feuchtigkeit zugegen ist, und nehmen eine rothe Färbung an.

Da ich auf diesem Wege mit so grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte und ausserdem von der Hydrazoverbindung immer nur geringe Mengen bekam, versuchte ich den bereits von J. Zimmermann eingeschlagenen Weg, dieselbe durch Reduction von p-Azoxybiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Azoxyverbindung, dargestellt durch Erhitzen von Paranitrobiphenyl und alkoholischem Kali, mit einem Ueberschuss von alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei 115°—125° behandelt. Nach Verlauf von ca. 5 Stunden hatte sich der Röhreninhalt gelb bis braun gefärbt und war mit weissen, atlasglänzenden Blättchen durchsetzt. Abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen zeigten dieselben einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Schon bei 152° begannen sie sich gelb zu färben, wurden bei 160° roth und schmolzen zwischen 166° und 196°. Versuchte ich diese Verbindung umzukrystallisiren, so stiess ich auf genau dieselben Hindernisse, wie bei der auf dem ersten Wege dargestellten. Immer resultirte ein mehr oder weniger gelb oder roth gefärbtes Produkt, mochte ich das Krystallisationsmittel wählen, wie ich wollte. Es wurde daher das Rohprodukt zur Analyse gebracht. Die Verbrennung wurde im geschlossenen Rohr vorgenommen und lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2000 Grm. Subst. ergaben 0,1080 Grm. H_2O u. 0,6245 Grm. CO_2.
II. 0,2015 Grm. Subst. ergaben 0,1145 Grm. H_2O u. 0,6290 Grm. CO_2.
III. 0,3052 Grm. Subst. ergaben bei 752 Mm. Barometerstand und 20° 22,6 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C = 85,72		85,16	85,13	—
H = 5,95		6,00	6,25	—
N = 8,33		—	—	8,38 %
	100,00.			

Diese Analysen beweisen, dass die farblose Verbindung wirklich p-Hydrazobiphenyl ist. Andererseits erklärt sich aus der leichten Oxydirbarkeit, dass Zimmermann überhaupt die wirkliche Hydrazoverbindung nicht in Händen gehabt hat, sondern etwas verunreinigtes o-Azobiphenyl dafür angesehen hat.

Verhalten des p-Hydrazobiphenyls gegen concentrirte Salzsäure.

Uebergiesst man die Hydrazoverbindung mit mässig concentrirter Salzsäure und lässt einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so kann man nur eine geringe Veränderung beobachten. Digerirt man diese Verbindung jedoch bei der Temperatur des siedenden Wassers damit, so färbt sich schon nach kurzer Zeit die Suspension roth. Beim Filtriren, nach genügendem Verdünnen mit Wasser, hinterbleibt ein rother Rückstand, der nach mehrmaligem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser sich als p-Azobiphenyl vom Schmelzpunkt 249° erweist. Aus dem Filtrate und den Waschwässern scheiden sich nach dem Erkalten weisse Kryställchen aus, das salzsaure Salz einer Base. Löst man es in Wasser und versetzt mit Ammoniak, so scheiden sich weisse, silberglänzende Blättchen aus. Diese sind in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, so z. B. in Aether, Alkohol, Benzol, heissem Wasser, nur in kaltem Wasser waren sie ziemlich unlöslich. Man kann sie daher aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiren. Auf diese Weise sind sie jedoch nicht ganz rein zu erhalten. Der beste Weg zur Reinigung ist der, dass man sie in das salzsaure Salz überführt und dieses durch Ammoniak wieder zerlegt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Methode bekommen sie dann den constanten Schmelzpunkt von 53°.

Um diese Base nun in grösseren Mengen erhalten zu können, ohne erst grössere Quantitäten der unbeständigen Hydrazoverbindung herstellen zu müssen, setzte ich einen anderen Versuch an. Eine bestimmte Menge Azobiphenyl, erhalten aus p-Nitrobiphenyl, Kalilauge und Zinkstaub, suspendirte ich in 90procent. Alkohol und liess bei der Siedetemperatur desselben durch einen Tropftrichter eine Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure nach und nach zufliessen. Nach ca. 6—7stündigem Kochen war eine klare Lösung mit schwach gelblicher Farbe entstanden. Ich destillirte nun den Alkohol möglichst weit ab und versetzte mit Alkali bis zur alkalischen Reaction. Dabei entsteht ein dicker, grauweisser Niederschlag von unlöslichen Zinnverbindungen. Diesen und die darüber stehende Flüssigkeit ätherte

ich aus und destillirte den Aether ab. Es hinterblieb hierbei ein schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Erkalten vollständig erstarrte. Man gewinnt so aus ca. 30 Grm. Azobiphenyl 25 Grm. rohe Base. Gereinigt wird sie durch Ueberführung in ihr salzsaures Salz und Zerlegen desselben durch Ammoniak. Man erhält so dieselbe Base vom Schmelzpunkt 53°, aber in fast quantitativer Ausbeute.

Nach den Ergebnissen der Analyse und dem sonstigen Verhalten lag p'-Aminobiphenyl $C_6H_5C_6H_4NH_2$ vor.

I. 0,1925 Grm. Subst. gaben 0,1170 Grm. H_2O u. 0,5988 Grm. CO_2.

II. 0,2141 Grm. Subst. gaben bei 756 Mm. B. und 22° 16,2 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N$:	Gefunden: I.	II.
C = 85,21	84,88	—
H = 6,51	6,75	—
N = 8,28	—	8,53 %
100,00.		

Hübner, der dieselbe Verbindung aus p-Nitrobiphenyl mit Zink und Salzsäure dargestellt hat[1]), giebt allerdings den Schmelzp. 49° an; in ihrem gesammten Verhalten stimmen jedoch die beiden Verbindungen überein. Es ist also mit Salzsäure keine Semidinumlagerung der Hydrazoverbindung eingetreten, sondern es hat eine Spaltung in p-Azobiphenyl und p-Aminobiphenyl nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.C_6H_4.NH{-}NH.C_6H_4\,C_6H_5 = C_6H_5.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.C_6H_5 + 2C_6H_5.C_6H_4.NH_2$$

stattgefunden.

Salze des p-Aminobiphenyls.

Salzsaures Salz. $C_6H_5.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Behandelt man die Base mit heisser verdünnter Salzsäure, so löst sie sich ziemlich leicht darin auf. Beim Erkalten scheiden sich daraus nur geringe Mengen schöner weisser Blättchen aus. Erst beim Zusatz von concentrirter Säure erfolgt die Ausscheidung fast vollständig.

I. 0,1993 Grm. Substanz lieferten 0,1375 Grm. AgCl.

II. 0,2000 Grm. Substanz lieferten 0,1385 Grm. AgCl.

[1]) Ann. Chem. 209, 342.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{12}H_{12}NCl$:	I.	II.
Cl = 17,28	17,06	17,13 %

Wird dieses Salz mit Wasser gekocht, so erleidet es in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hübner[1]) und Heusler[2]) eine Zerlegung unter Bildung eines basischen Salzes.

I. 0,2090 Grm. Substanz ergaben 0,0790 Grm. AgCl.
II. 0,2545 Grm. Substanz ergaben 0,0960 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$(C_{12}H_{11}N)_2.HCl$:	I.	II.
Cl = 9,48	9,38	9,31 %

Schwefelsaures Salz, $[C_6H_5.C_6H_4.NH_2]_2.H_2SO_4$. — Dasselbe erhält man, wenn man die Base in verdünnter warmer Schwefelsäure löst oder eine heisse Lösung vom salzsauren Salze mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheiden sich daraus farblose glänzende Nädelchen aus, die leicht löslich in heissem und schwer löslich in kaltem Wasser sind. Die Schwefelsäurebestimmung ergab:

I. 0,1890 Grm. Substanz lieferten 0,1010 Grm. $BaSO_4$.
II. 0,1800 Grm. Substanz lieferten 0,0965 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{24}H_{24}N_2SO_4$:	I.	II.
SO_4 = 22,02	22,01	22,11 %

Chlorplatinat, $[C_6H_5.C_6H_4.NH_2HCl]_2.PtCl_4$. — Eine concentrirte kalte Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag, der aus kleinen silberglänzenden Blättchen besteht. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren lässt sich nicht ermöglichen, da beim Erhitzen unter Schwärzung Zersetzung eintritt.

I. 0,2085 Grm. Substanz ergaben 0,0535 Grm. Pt.
II. 0,1040 Grm. Substanz ergaben 0,0270 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{24}H_{24}N_2PtCl_6$:	I.	II.
Pt = 25,97	25,66	25,96 %

Darstellung des Para-Phenols, $C_6H_5.C_6H_4.OH$.[3])

Behufs Darstellung des Phenols wurde eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotirt. Erwärmt

[1]) Ann. Chem. **209**, 343. [2]) Das. **260**, 235.
[3]) Vergl. Hübner, Ann. Chem. **209**, 348.

man die so erhaltene Diazochloridlösung anfangs vorsichtig und steigert die Temperatur dann bis zum Sieden, so tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein und die Lösung fängt an sich zu trüben. Nach ca. $1^1/_2$stündigem Kochen klärt sich dieselbe wieder auf, unter Zurücklassung einer dunkelgefärbten Schmiere, die auf der Oberfläche schwimmt und an den Glaswandungen haften bleibt. Durch heisses Filtriren durch ein Faltenfilter kann man die Schmiere von der klaren Flüssigkeit trennen, da sie auf demselben zurückbleibt und beim Erkalten zu einer Kruste erstarrt. Aus dem Filtrat scheiden sich durch langsames Abkühlen schöne, manchmal etwas gelb gefärbte, sonst farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 161°—162° aus. Dieselben sind leicht löslich in Natronlauge, was für den Phenolcharakter spricht, Alkohol, Aceton, heissem Wasser und lassen sich aus letzterem leicht umkrystallisiren. Zuweilen kann man sie aus diesem Lösungsmittel selbst nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren nicht von diesem beigemischten gelben Körper befreien. Am geeignetsten zur Trennung der beiden Produkte erwies sich die Sublimation. Nimmt man dieselbe in einem trockenen indifferenten Gasstrome vor, so geht zuerst der viel niedriger schmelzende gelbe Körper über und setzt sich in einem vorgelegten Reagensglase als gelber Hauch ab. Bei Steigerung der Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Phenols sublimirt dieses und setzt sich in Form schöner weisser Nadeln von dem auch von Hübner gefundenen Schmelzpunkte 164°—165° im Retortenhals fest. Die nebenher erhaltene Kruste liess sich ebenfalls aus Wasser umkrystallisiren und lieferte gelbe Nadeln, die unscharf bei 65°—70° schmolzen. Leider hatte ich davon zu wenig, um sie näher untersuchen zu können.

Die durch Sublimation gereinigte, bei 164°—165° schmelzende Substanz ergab im geschlossenen Rohr folgende Zahlen:

I. 0,2035 Grm. Subst. lieferten 0,1100 Grm. H_2O u. 0,6300 Grm. CO_2.
II. 0,2024 Grm. Subst. lieferten 0,1080 Grm. H_2O u. 0,6260 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O$:	Gefunden: I.	II.
C = 84,71	84,44	84,34 %
H = 5,88	6,00	5,93 „
O = 9,41	—	—
100,00.		

Benzoat des p-Oxybiphenyls, $C_6H_5.C_6H_4.OCO.C_6H_5$.

Zur Darstellung des Benzoats gab ich zu dem Phenol einen Ueberschuss von Benzoylchlorid und versetzte dann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Nach kurzem gelinden Erwärmen unter fortwährendem Umschütteln schied sich ein schweres Oel aus, das beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrte. Derselbe löst sich leicht in verdünntem heissem Alkohol und krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 145°. Nach nochmaligem Umkrystallisiren ist das Benzoat vollständig rein und schmilzt bei 147°—148°. Die vollständig getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung im 2 Met. langen offenen Rohr die für das Benzoat des p-Oxybiphenyls stimmenden Zahlen:

0,1775 Grm. Subst. lieferten 0,0820 Grm. H_2O u. 0,5424 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 83,21	83,32 %
H = 5,11	5,13 „
O = 11,68	—
100,00.	

Acetylverbindungen des p-Aminobiphenyls.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde die Base mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid übergossen, wobei dieselbe schon in der Kälte mit röthlicher Farbe in Lösung ging, und 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten liess sich durch Verdunsten des überschüssigen Anhydrids über Natronkalk und Schwefelsäure eine graue Krystallmasse erhalten, die bei 149°—152° schmolz. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kalter verdünnter Essigsäure und kaltem unverdünntem Alkohol. In beiden Lösungsmitteln löst sie sich in der Hitze auf und krystallisirt beim Erkalten aus letzterem in weissen Nädelchen, die jedoch, auch bei wiederholtem Umkrystallisiren, stets einen unscharfen Schmelzpunkt zeigen. Auch verdünnte Essigsäure erweist sich als unbrauchbar, da die aus diesem Lösungsmittel ausfallenden weissen Krystalle hierbei ihren Schmelzpunkt erhöhen, bis derselbe nach 4—5 maligem Umkrystallisiren bei 171°—172° constant wurde. Es scheint hiernach, als ob bei der Acetylirung ein Gemisch entsteht, dessen Componenten

beim wiederholten Umkrystallisiren alle in die Verbindung vom Schmelzp. 171° übergehen.

Zur Trennung kochte ich die Krystallmasse mehrmals mit Ligroïn aus. Dabei löst sich ein Theil auf, der nach dem Erkalten der etwas eingeengten Lösung in schönen weissen Nadeln vom constanten Schmelzp. 120° krystallisirt.

Der in Ligroïn unlösliche Rest wird in Methylalkohol heiss gelöst und mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Durch langsames Abkühlen scheiden sich graubraune Nadeln vom Schmelzp. 146°—147° ab. In der Mutterlauge finden sich nach noch weiterer Verdünnung graubraune Kryställchen, die bei 161° schmelzen. Der erstere dieser beiden Körper lässt sich selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Auskochen mit Thierkohle nicht entfärben. Ich löste ihn deshalb in Aceton und versetzte die heisse Lösung vorsichtig mit Wasser. Dabei schieden sich bei genügendem Wasserzusatz auf der Flüssigkeitsoberfläche kleine braune Tröpfchen aus, die beim Filtriren auf dem Filter zurückblieben. Aus dem erkaltenden Filtrat aber fielen weisse Krystalle vom Schmelzp. 148° aus. Der andere, bei 161° schmelzende Körper zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 171°—172°.

Durch die Analyse erwies sich die Verbindung vom Schmelzp. 120° als Diacetylaminobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.N(CO.CH_3)_2$, die bei 170°—171° schmelzende als Monoacetylaminobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Die Verbindung mit dem Schmelzp. 148° ist vielleicht ein Acetat; das Material langte aber nicht zur Analyse.

Analyse des bei 120° schmelzenden Körpers:

I. 0,1857 Grm. Subst. ergaben 0,1050 Grm. H_2O u. 0,5160 Grm. CO_2.
II. 0,1675 Grm. Subst. ergaben 0,0940 Grm. H_2O u. 0,4645 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 75,89	75,77	75,64 %
H = 5,93	6,28	6,21 „
N = 5,53	—	—
O = 12,65	—	—
100,00.		

Analyse des bei 171°—172° schmelzenden Körpers:

I. 0,2045 Grm. Subst. lieferten 0,1210 Grm. H_2O u. 0,5985 Grm. CO_2.
II. 0,1826 Grm. Subst. lieferten 0,1025 Grm. H_2O u. 0,5330 Grm. CO_2.
III. 0,1700 Grm. Subst. ergaben bei 752 Mm. B. und 24° 11,2 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO$:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
C = 79,62	79,17	59,57	—
H = 6,16	6,55	6,24	—
N = 6,64	—	—	7,31 %
O = 7,58	—	—	—
100,00.			

Osten[1]) beschreibt ein Acetylaminobiphenyl vom Schmelzpunkt 167°, das wohl mit dem letzteren identisch ist.

Ueberführung der Base in Di-biphenylthioharnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_6H_4.NH \\ C_6H_5.C_6H_4.NH \end{matrix}\Big\rangle CS.$$

Zur Bereitung dieser bereits von Zimmermann[2]) dargestellten Verbindung wurde die Base in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler erhitzt. Während 2—3 stündigem Kochen schied sich eine geringe Menge von Krystallen aus. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat nochmals mit Schwefelkohlenstoff und einigen Tropfen Natronlauge versetzt und wieder erhitzt. Sofort begann die Krystallausscheidung wieder und schien nach 2 Stunden ziemlich beendet zu sein. Filtrirt und mit Alkohol gewaschen, zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 227°—228°. In Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin, Petroläther unlöslich, lösen sie sich schwer in Eisessig, Essigäther, Aceton, Toluol und Amylalkohol. Das letzte, als das beste Lösungsmittel, hält die Substanz fast vollständig gelöst; nur ein kleiner Theil krystallisirt daraus in kleinen atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 227,5°.

---

[1]) Ann. Chem. 209, 344.
[2]) Ber. 13, 1963.

III. Derivate des Ortho-Nitrobiphenyls.

Darstellung des o-Azoxybiphenyls,

$$C_6H_5.C_6H_4.\underset{\diagdown\!\!\diagup\atop O}{N-N}.C_6H_4.C_6H_5$$

Zur Gewinnung dieser Verbindung ging ich von dem o-Nitrobiphenyl aus. In einem Rundkolben wurde dasselbe in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali erhitzt. Schon nach wenigen Minuten lässt sich an der in Dunkelbraun übergegangenen Farbe des Lösungsmittels und dem Auftreten eines starken Aldehydgeruches erkennen, dass eine Reaction eingetreten ist. Nach ungefähr 2 Stunden ist dieselbe beendigt. Destillirt man jetzt den Alkohol ab, so scheiden sich bald Krystalle ab, die ein heftiges Stossen des Kolbeninhaltes verursachen. Man unterbricht hier die Destillation, lässt erkalten, filtrirt und wäscht die schwarzbraune Krystallmasse zur Entfernung des Alkalis erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser. Der so etwas gereinigte neue Körper ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Petroläther, Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton, doch bleibt beim Umkrystallisiren stets ein brauner amorpher Körper zurück, der sich als unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln erweist. Durch langsames Verdunsten der Acetonlösung lässt sich dies o-Azoxybiphenyl,

$$C_6H_5.C_6H_4.\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}N-N.C_6H_4.C_6H_5$$

in ziemlich grossen, wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 157°—158° erhalten. Die Analyse, ausgeführt im offenen Rohr, ergab:

I. 0,2040 Grm. Subst. lieferten 0,0990 Grm. H_2O u. 0,6120 Grm. CO_2.
II. 0,2030 Grm. Subst. lieferten 0,1027 Grm. H_2O u. 0,6110 Grm. CO_2.
III. 0,3170 Grm. Subst. lieferten bei 756,5 Mm. B. und 15° 22,2 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 82,29	81,81	82,07	—
H = 5,14	5,34	5,57	—
N = 8,00	—	—	8,18 %
O = 4,57	—	—	—
100,00.			

Bei der Darstellung von grösseren Mengen stellte sich heraus, dass es für die Ausbeute nicht gleichgültig war, wieviel von der Nitroverbindung auf einmal verarbeitet und ein wie grosser Ueberschuss an Kali angewendet wurde. Ich stellte in Folge dessen folgende Versuche an, bei welchen ich immer von 10 Grm. Nitroverbindung ausgegangen bin.

I. Versuch. — 10 Grm. o-Nitrobiphenyl wurden mit 6 Grm. reinen Kalis, in Alkohol gelöst, 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkoholes schied sich fast gar nichts der Azoxyverbindung aus.

II. Versuch. — 10 Grm. Nitroverbindung ergaben mit 12 Grm. Kali in alkoholischer Lösung ca. 6,3 Grm. des Gemisches des Azoxybiphenyls und des braunen amorphen Körpers. Nach dem Umkrystallisiren wurden an reiner Azoxyverbindung erhalten: 3,4 Grm. = 38,68%.

III. Versuch. — 10 Grm. des Nitrobiphenyls lieferten mit ca. 18 Grm. Kali, dessen alkoholische Lösung während 2stündigen Erhitzens in zwei Portionen zugegeben wurde, 9 Grm. des Gemisches oder 4,9 Grm. Azoxybiphenyl = 55,75%.

Durch die bei dem letzten Versuch getroffenen Bedingungen wurden demnach die besten Ausbeuten erzielt und ich habe nach dieser Vorschrift auch das gesammte, zur Weiterverarbeitung nöthige Material dargestellt.

Reduction des o-Azoxybiphenyls zu o-Hydrazobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.NH—NH.C_6H_4.C_6H_5$.

5 Grm. des reinen Azoxybiphenyls erhitzte ich in einem zugeschmolzenen Rohre mit einem Ueberschuss von alkoholischem Schwefelammonium 5—6 Stunden lang auf 110°—125°. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt mit ziemlich grossen Krystallen von graugelber Farbe angefüllt. Ich filtrirte und destillirte, gleichzeitig zur Entfernung des Schwefelammoniums, einen Theil des Alkohols ab. Aus der erkalteten Lösung konnte ich noch eine Portion der Verbindung erhalten. Diese gefärbten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 182°, lösten sich schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol und schossen aus diesem Mittel in schönen, farblosen Nadeln von demselben Schmelzp., 182°, an. Beim Liegen an der Luft färbten sie sich langsam rosa.

Zu genau derselben Verbindung gelangt man auch durch Reduction von o-Nitrobiphenyl mit Kalilauge und Zinkstaub. Diese Methode ist jedoch nicht sehr empfehlenswerth, da sich das entstandene Zinkoxydkalium beim Umkrystallisiren schwer entfernen lässt.

Das o-Hydrazobiphenyl lieferte bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr die Werthe:

I. 0,1977 Grm. Subst. ergaben 0,1155 Grm. H_2O u. 0,6210 Grm. CO_2.
II. 0,2065 Grm. Subst. ergaben 0,1205 Grm. H_2O u. 0,6482 Grm. CO_2.
III. 0,2995 Grm. lieferten bei 744,7 Mm. B. und 17° 22 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 85,72	85,67	85,61	—
H = 5,95	6,43	6,48	—
N = 8,33	—	—	8,36 %
100,00.			

Verhalten des o-Hydrazobiphenyls gegen Salzsäure.

Es war von Interesse festzustellen, ob die Erfahrungen, welche bei Behandlung von nicht parasubstituirten Hydrazoverbindungen mit Salzsäure gemacht worden waren, auch für das hochmolekulare o-Hydrazobiphenyl zutreffend seien. Zu diesem Zwecke stellte ich anfangs Versuche bei gewöhnlicher Temperatur an. 0,5 Grm. der Hydrazoverbindung wurden im Einschmelzrohr mit einem Ueberschuss concentrirter Salzsäure annähernd 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Rohr geöffnet, filtrirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat schied sich durch Uebersättigen mit Ammoniak eine kleine Menge weisser Flocken aus, viel zu gering um dieselben abfiltriren und auf ihren Schmelzpunkt prüfen zu können. Der oben angeführte Rückstand, ca. 0,4 Grm., erwies sich als unverändertes Hydrazobiphenyl vom Schmp. 182°.

Dagegen wird die Hydrazoverbindung durch rauchende Salzsäure bei 100°, auch schon bei 60°—70°, in 2 Stunden vollständig verändert.

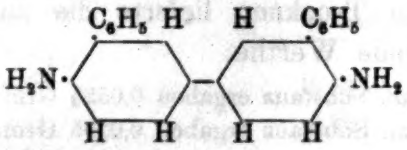
Nach und nach schlägt ihre schöne weisse Farbe in eine graublaue um. Die nach dem Erkalten auf ein Filter gebrachte Masse ging beim Auswaschen mit heissem, schwach salzsauren

Wasser vollständig in Lösung und jeder durch das Filter gehender Tropfen erzeugte in dem stark salzsauren Filtrate sofort eine Ausscheidung. Es war also eine Base gebildet, deren Chlorhydrat in Wasser leicht, in starker Salzsäure schwer löslich ist. Durch Zersetzen der Lösung dieses Salzes mit Ammoniak erhielt ich fast weisse Krystalle mit dem Schmp. 146°—147°. Diese sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und lassen sich aus heisser alkoholischer Lösung mit Wasser fällen. Die noch immer anhaftende bräunliche Färbung entfernt man am besten durch Kochen des salzsauren Salzes mit Thierkohle. Man fällt dann die Base aus der alkoholischen Lösung mit Wasser. Sie scheidet sich in prachtvoll glänzenden, grossen Blättern aus und schmilzt bei 151° bis 152°. Die Analyse der im Exsiccator sorgfältig getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,2050 Grm. Subst. lieferten 0,1135 Grm. H_2O u. 0,6420 Grm. CO_2.
II. 0,2013 Grm. Subst. lieferten 0,1145 Grm. H_2O u. 0,6305 Grm. CO_2.
III. 0,2000 Grm. Subst. lieferten bei 759 Mm. B. und 19° 14,8 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
C = 85,72	85,41	85,42	—
H = 5,95	6,15	6,31	—
N = 8,33	—	—	8,66 %
100,00.			

Es ist demnach eine dem o-Hydrazobiphenyl isomere Base entstanden; da sie sich als eine diprimäre Base erwies, ist sie als m-Diphenylbenzidin:



anzusehen.

Man kann diese Verbindung auch direct aus o-Azoxybiphenyl darstellen, indem man es in siedendem Alkohol mit der berechneten Menge Zinnchlorür reducirt und zugleich umlagert. Der nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibende Rückstand wird mit überschüssigem Alkali versetzt; er giebt dann an Aether die Base ab, die bei dem Verdunsten des Lösungsmittels mit den oben geschilderten Eigenschaften hinterbleibt.

Salzsaures Salz,

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_6H_3.NH_2.HCl \\ | \\ C_6H_5.C_6H_3.NH_2.HCl \end{matrix}$$

Zur Gewinnung dieses Salzes wurde das rohe Diphenylbenzidin in heissem, schwach angesäuerten Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und zur Reinigung mit Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren versetzt man die noch heisse, entfärbte Lösung zur Abscheidung des Salzes mit concentrirter Salzsäure und lässt erkalten. Es scheiden sich dabei grosse, sternförmig gruppirte Nadeln aus. Diese lösen sich schwer in reinem Wasser, leichter in schwach salzsäurehaltigem; in concentrirter Säure sind sie fast unlöslich. Die über Natronkalk und Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferten bei der Chlorbestimmung die Werthe:

I. 0,2210 Grm. Subst. ergaben 0,1525 Grm. AgCl = 0,0377 Grm. Cl.
II. 0,2015 Grm. Subst. ergaben 0,1395 Grm. AgCl = 0,0345 Grm. Cl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{24}H_{22}N_2Cl_2$:	I.	II.
Cl = 17,35	17,07	17,13 %.

Platindoppelsalz, $[C_6H_5.C_6H_3.NH_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Beim Versetzen einer Lösung des Chlorhydrates in Wasser mit Platinchlorid entsteht sofort ein aus gelben Blättchen bestehender Niederschlag, der in der Hitze nicht beständig ist und sich schon beim Umkrystallisiren unter Abscheidung von Platin zersetzt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol und dem Trocknen lieferte die ausgeführte Platinbestimmung folgende Werthe:

I. 0,2000 Grm. Substanz ergaben 0,0525 Grm. Pt.
II. 0,1130 Grm. Substanz ergaben 0,0295 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{24}H_{22}N_2PtCl_6$:	I.	II.
Pt = 26,04	26,25	26,11 %.

Diacetyldiphenylbenzidin,

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.CH_3 \\ | \\ C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

Die Darstellung von Acetylprodukten des Diphenylbenzidins verläuft insofern nicht normal, als es mit Essigsäure-

anhydrid auch bei längerem Kochen nicht gelang, in die Verbindung Acetylgruppen einzuführen. Die beim Abkühlen des Anhydrids abgeschiedenen Produkte zeigten nach dem Krystallisiren aus Alkohol Schmelzpunkte, die bei 224° und 227° lagen; ihrem Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt nach sind sie aber eher als Acetate anzusprechen.

Ber. für $C_{28}H_{28}N_2O_7$:	Gefunden in zwei verschiedenen Präparaten:	
C = 73,68	73,91	73,49 %
H = 6,14	6,23	5,62 „ .

Erst nach der Methode von Br. Pawlewski[1]), der zur Darstellung von Acetylderivaten Thioessigsäure anwandte, gelang die Darstellung des Diacetyldiphenylbenzidins.

Ich übergoss die Base mit mehr als der berechneten Menge Thioessigsäure und erhitzte ungefähr 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad. Dann versetzte ich die klare Lösung mit Alkohol und fällte aus diesem Gemisch mit Wasser eine weisse Krystallmasse, die roh den Schmelzp. 238° zeigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom constanten Schmelzp. 245°—246°. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich und ergab zuerst zu geringe Zahlen für Kohlenstoff. Nur wenn man sie äusserst fein mit Kupferoxyd mischt und im geschlossenen Rohr verbrennt, kommt man annähernd auf den theoretischen Kohlenstoffgehalt.

I. 0,2017 Grm. Subst. lieferten 0,1080 Grm. H_2O u. 0,5875 Grm. CO_2.

II. 0,2100 Grm. Subst. lieferten bei 752 Mm. B. und 19° 13 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 80,00	79,54	—
H = 5,71	5,96	—
N = 6,67	—	7,04 %
O = 7,62	—	—
100,00.		

Weitere Versuche mit Diphenylbenzidin.

Es sollte ferner versucht werden, das dem Diamin entsprechende Diphenyldioxybiphenyl zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die Base in schwefelsaurer Lösung diazotirt

[1]) Ber. 31, 661.

und das Diazoniumsalz mit Wasser gekocht. Dabei entstand jedoch unter Wasserstoffentwicklung nur ein rothes Harz. Auch die Versuche, das Diazoniumsalz in den Kohlenwasserstoff (Diphenylbiphenyl) überzuführen, gelangen nicht; weder direct durch Reduction mit Zinnoxydulnatron, noch nach Reduction zum Hydrazin durch Oxydation mit Eisenchlorid. In beiden Fällen resultirten nur rothe oder braune schmierige Substanzen.

Mit Schwefelkohlenstoff allein reagirt die Base nicht, wohl aber in siedendem Alkohol auf Zusatz von Natronlauge. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff und scheidet sich eine gelbe, in allen organischen Mitteln unlösliche Krystallmasse aus. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Aether zeigt die Verbindung den Schmelzp. 195°—196°. Ihre Unlöslichkeit lässt in ihr den cyklischen Thioharnstoff eines Diamins vermuthen.

Oxydation des o-Hydrazobiphenyls zu o-Azobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.C_6H_5$.

Wie zu erwarten war, lassen sich die beiden Wasserstoffatome der Imidgruppen der Hydrazoverbindung durch geeignete Oxydationsmittel entfernen und man erhält unter Eintritt einer doppelten Bindung zwischen den Stickstoffatomen eine Azoverbindung. Zu diesem Ende löste sich das Hydrazobiphenyl in heissem Alkohol und setzte portionsweise eine heisse, alkoholische Lösung von Eisenchlorid hinzu. Mit dem Zugeben derselben wurde so lange fortgefahren, bis sich ein geringer Ueberschuss (ein grösserer führt zur Azoxyverbindung) durch Ferrocyankalium in der Reactionsflüssigkeit nachweisen liess. Nach dem Einengen der Lösung scheidet sich eine rothe Krystallmasse neben basischen Eisensalzen aus. Die letzteren entfernt man durch concentrirte Salzsäure und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält so prachtvolle, purpurrothe Nadeln vom Schmelzp. 144,5°.

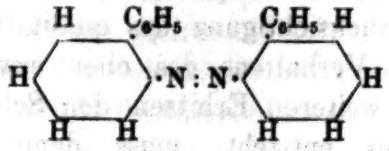
I. 0,2052 Grm. Subst. lieferten 0,1068 Grm. H_2O u. 0,6460 Grm. CO_2.

II. 0,2082 Grm. Subst. lieferten 0,1052 Grm. H_2O u. 0,6547 Grm. CO_2.

III. 0,1947 Grm. ergaben bei 754 Mm. Barometerstand und 15° 14,8 Ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 86,23	85,86	85,82	—
H = 5,39	5,78	5,61	—
N = 8,38	—	—	8,83 %
100,00.			

Die Analysen bestätigen, dass bei der Oxydation o-Azobiphenyl



entstanden ist.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes;[1])

von

Dr. A. Goldberg.

I. Einleitung.

Die Darstellung von eigentlichen Schwefelcyanprodukten $(CNS)_x$ hat Justus von Liebig zuerst unternommen. Er schreibt bereits im Jahre 1829[2]): „Schmilzt man trocknes Schwefelcyankalium in einem Strome von trocknem Chlorgas, so bläht sich dieses Salz heftig auf, wird gelb und undurchsichtig, seine Flüssigkeit verliert sich immer mehr nach Maassgabe, als die Zersetzung vorwärts schreitet, bis dass es zuletzt

[1]) Auszug aus der Abhandlung zum Jahresbericht der Technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz, Ostern 1901.

[2]) Pogg. Ann. 15, (1829) 541—572, insbes. S. 548.

fest wird, es destillirt wie bei den vorhergehenden Zersetzungen[1]) Chlorschwefel und Chlorcyan über; allein in einem gewissen Zeitpunkte erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich an dem oberen Theile des Gefässes in Gestalt einer rothen, an manchen Stellen gelbrothen Masse anlegt."

Die Analyse dieses Reactionsproduktes ergab jedoch stets grössere Schwefelmengen (57,05 %—67,09 %) als „dem Radical der Schwefelblausäure" entspricht, und es zieht Liebig unter gleichzeitiger Berücksichtigung des qualitativen Befundes und insbesondere des Verhaltens des oben erwähnten Reactionsproduktes beim weiteren Erhitzen den Schluss[2]): „Das neue Produkt, welches entsteht, muss demnach ein Gemenge mehrerer sein."

Aus diesem Produkt das Schwefelcyan zu isoliren oder auch durch Abänderung der Arbeitsweise zu einem reinen oder reineren Produkte der erwarteten Art zu gelangen, hat Liebig nicht weiter versucht, er fügt dem eben citirten Satze aber noch die Bemerkung hinzu, dass das von ihm erhaltene Reactionsprodukt seinem Dafürhalten nach gleichwohl dem Radical der Schwefelblausäure sehr nahe stehe.

Ein diesem ähnliches Produkt hat Liebig übrigens auch — aber freilich nur in minimalster Menge, erhalten, als er Rhodansilber im Chlorstrome erhitzte[3]), während ihm Bleirhodanid bei gleicher Behandlung keine Spur dieses Körpers ergab. Völckel[4]) konnte bei Wiederholung der eben erwähnten Versuche auch aus dem Silbersalz ein derartiges Produkt nicht erhalten. Trocknes Rhodankalium lieferte ihm beim Erhitzen im getrockneten Chlorgas zwar einen dem von Liebig beschriebenen ähnlichen gelbrothen flüchtigen Körper, aber nur in so geringer Menge, dass er denselben nicht einmal als ein wesentliches Zersetzungsprodukt ansprechen zu dürfen meint; er hält ihn vielmehr für ein sekundäres Produkt aus Persulfocyansäure ($H_2C_2N_2S_3$) entstanden, die sich zunächst durch eine minimale, das über Chlorcalcium getrocknete Chlor

[1]) Pogg. Ann. 15, (1829) 545—548, entspr. Versuche mit Rhodansilber und Rhodanblei betreffend.

[2]) Das. 552. [3]) Das. 545—548.

[4]) Ann. Chem. 43, (1842) 97—100.

verunreinigende Menge Salzsäure gebildet habe. Seitdem scheint die Darstellung eines Schwefelcyans auf trocknem Wege aus Rhodansalzen überhaupt nicht wieder oder eben nur erfolglos versucht worden zu sein.

Das heute noch in den Lehrbüchern als solches aufgeführte sogenannte Pseudoschwefelcyan[1]) hat Friedrich Wöhler[2]) bereits 1821 als charakteristisches Reactionsprodukt der Einwirkung von Salpetersäure, bezw. von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf „schwefelblausaures Kali", sowie als wesentliches Produkt der elektrolytischen Zersetzung genannten Salzes beschrieben, und dürfte dasselbe vor ihm schon Grotthus[3]) in den Händen gehabt haben, welcher Rhodansalzlösungen gleichfalls mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, sowie auch der Elektrolyse unterworfen, den dabei erhaltenen gelben Körper aber als Schwefel angesprochen hatte.

Liebig[4]) macht in der Eingangs citirten Abhandlung auf die äussere Aehnlichkeit dieses Wöhler'schen gelben Produktes (Pseudoschwefelcyan) mit dem von ihm auf trocknem Wege erhaltenen, seinem vermeintlichen Schwefelcyan nahe kommenden Produkte aufmerksam, zeigt, dass sich der gelbe Wöhler'sche Körper (Pseudoschwefelcyan) ebenfalls und vortheilhafter darstellen lässt, wenn man Chlorgas durch eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium leitet, und folgert aus den zunächst gewonnenen Analysenresultaten, dass der auf nassem Wege erhaltene gelbe Körper eine gleiche Zusammensetzung mit dem „Radical der Schwefelblausäure" besitze; auch hielt er ihn in der ersten Zeit, die geringen Mengen gefundenen Wasserstoffs als unvermeidliche Analysenfehler ansehend, für wasserstofffrei.

---

[1]) V. Meyer u. Jacobson, I. Bd., S. 1015; Beilstein, 3. Aufl., I. Bd., S. 1286 u. a. m.

[2]) Gilbert's Ann. 1821, Bd. 69, S. 271—280. Wöhler hält hier allerdings die durch Salzsäure entstehende Persulfocyansäure $H_2C_2N_2S_3$ und die unter gleichzeitiger Mitwirkung von Oxydationsprocessen entstehenden Pseudoschwefelcyanprodukte noch nicht scharf auseinander.

[3]) Schweigger's Journ., Bd. 20.

[4]) Pogg. Ann. 15, 552—557; Ann. Chem. 10, 6 u. 33; Pogg. Ann. 35, (1835), 573—575; Ann. Chem. (1842), 43, 97; Anmerkung Liebig's zur Völckel'schen Abhandlung.

Selbst noch 1844 schreibt er[1]) bezüglich der bei der Analyse gefundenen Wasserstoffmengen: „Ich betrachte aber diesen Wasserstoff als einen zufälligen und nicht als einen nothwendigen Bestandtheil des Schwefelcyans." An anderer Stelle weist Liebig[2]) darauf hin, dass bei Behandlung von trocknem Schwefelcyankalium, eventuell eines Gemisches von 2 Theilen fein gepulvertem Kochsalz und 1 Theil Schwefelcyankalium mit trocknem Chlorgas in der Hitze neben Chlorkalium, bezw. Chlornatrium und Chlorkalium der schwefelfreie Körper Mellon im Rückstande verbleibt, und dass sich derselbe Körper auch aus den auf verschiedene Weisen aus Rhodankalilösungen erhältlichen Pseudoschwefelcyanprodukten bildet, wenn man dieselben so lange erhitzt, bis kein Schwefel mehr sublimirt. Bei geeigneter Behandlung der Mellon enthaltenden Rückstandsprodukte mit Salpetersäure erhielt Liebig Cyanursäure, bezw. die isomere von ihm so genannte Cyanylsäure, die er aber nach wiederholtem Umkrystallisiren auch in Cyanursäure umwandeln konnte.

Parnell[3]) (1841) fand im Pseudoschwefelcyan (aus Schwefelcyankaliumlösung mit Chlor in der Kälte ausgefällt) neben Wasserstoff auch Sauerstoff; die Analysenresultate führten ihn zu der Formel $C_{12}N_{12}S_{12}H_6O$.[4])

Gundlach und Benngiesser[5]), sowie Völckel[6]) (1842) bestätigten im Allgemeinen die Resultate Parnell's, Völckel empfiehlt aber die Formel $C_8H_3S_3H_4O$ (nach jetziger Schreibweise). In dem ohne Abkühlung dargestellten gelben Körper fand derselbe (auf letztere Formel bezogen) ein Atom Schwefel mehr, und der durch Salpetersäure dargestellte Körper wich wieder in dem Schwefelgehalte von den beiden ersterwähnten ab.

Zwei Jahre später (1844) sagt Liebig[7]) „Man sieht leicht, was sich aus dem nun bekannteren Verhalten der Schwefel-

---

[1]) Ann. Chem. (1844) **50**, 340.

[2]) Pogg. Ann. **15**, 552—557; Ann. Chem. **10**, 6 u. 33; Pogg. Ann. (1835) **35**, 573—575; Ann. Chem. (1842) **43**, 97; Anmerkung Liebig's zur Völckel'schen Abhandlung.

[3]) Ann. Chem. (1841) **39**, 198 u. fig.

[4]) Das. (1841) **39**, 203.

[5]) Das. (1841) **39**, 212. [6]) Das. (1842) **43**, 87 u. fig.

[7]) Das. (1844) **50**, 339.

blausäure bestimmter voraussehen lässt, dass das sogenannte Schwefelcyan (— Pseudoschwefelcyan der Lehrbücher! —) höchst wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, und nur zufällig von einer konstanten Zusammensetzung erhalten werden kann.

Jamieson[1]), welcher einige Zeit darauf auf Liebig's Veranlassung die Untersuchung des mittelst Chlor bei gewöhnlicher Temperatur (bezw. ohne Kühlung) erhaltenen Pseudoschwefelcyans von neuem aufnahm, beobachtete, dass beim anhaltenden Kochen desselben mit Wasser Schwefelwasserstoff in minimalen Mengen auftritt und Rhodanwasserstoff und ein gelber schwefelhaltiger Körper in geringen Mengen in das Wasser übergehen. Die Analyse des zurückbleibenden erschöpfend extrahirten rein gelben Pulvers führte ihn zu der Formel $C_4N_4S_4H_4O$. Beim 10—12 stündigen Kochen seines Pseudoschwefelcyans mit Kaliumhydrosulfid (KSH) erhielt er als wesentlichstes Reactionsprodukt dithiomelanurensaures (= amidodithiocyanursaures) Kali

$$C_3N_3\begin{matrix}NH_2\\(SK)_2\end{matrix},$$

von ihm Schwefelmellonkalium genannt, etwa der Gleichung entsprechend:

$$C_4N_4S_4O + 4KSH + H_2O = C_3N_3\begin{matrix}NH_2\\SK\\SK\end{matrix} + CO_2 + K_2S_2 + 4H_2S.$$

Nach Laurent und Gerhardt[2]) sind dem mittelst Chlor aus einer Rhodankaliumlösung dargestellten gelben amorphen Pseudoschwefelcyan häufig unter dem Mikroskope wahrnehmbare weissliche Nadeln und Schuppen beigemengt. Wenn aber das Durchleiten des Chlors zu verschiedenen Zeiten unterbrochen, vom zunächst gebildeten Pseudoschwefelcyan abfiltrirt und dann von neuem in das Filtrat Chlor eingeleitet wird, so sollen die einzelnen dieser Niederschläge fast frei von diesen Krystallen sein. Derartige von krystallisirter Substanz freie scharf getrocknete Produkte nahmen Laurent und Gerhard sauerstofffrei und nach der Formel $C_3N_3S_3H$ zu-

[1]) Ann. Chem. (1846) 59, 339 u. flg.
[2]) Ann. Chim. (3) 19, 99; Compt. rend. 22, 460.

sammengesetzt an. Sie sprachen auch die Ansicht aus, dass das Pseudoschwefelcyan eine Persulfocyansäure sei, in welcher ein Wasserstoffatom durch Cyan (CN) ersetzt sei: $C_2S_3H(CN)N_2$.

Völckel[1]) theilt später mit, dass es ihm, obwohl er die Darstellung des gelben Körpers aus Schwefelcyankalium mehrere Mal abgeändert habe, nicht möglich gewesen sei, direct einen sauerstofffreien Körper zu erhalten. Sobald er aber das erste vorher getrocknete Reactionsprodukt in concentrirter Schwefelsäure löste und nach der Wiederausfällung durch Wasser und Trocknung an der Luft mit absolutem Alkohol auskochte, bekam er sauerstofffreie Produkte, die ihm bei der Analyse ähnliche Werthe lieferten, wie sie Laurent und Gerhardt für das von ihnen dargestellte Pseudoschwefelcyan erhalten hatten. Doch giebt Völckel der Formel $C_4H_4S_4H_2$[2]) den Vorzug.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist zuerst von Hector (1891) zur Darstellung von Pseudoschwefelcyan verwendet worden[3]); über die Bildung desselben mittelst Ammonpersulfat berichtete (1900) Br. Pawlewski.[4]) Beide bedienen sich der von Laurent und Gerhardt dafür aufgestellten Formel.

Nach L. Glutz[5]) wird möglichst gereinigtes sogenanntes Pseudoschwefelcyan von nascirender Jodwasserstoffsäure, sowie von einem Gemenge von Zinn und Salzsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht angegriffen. Im Einschlussrohre mit concentrirter Salzsäure 3—4 Stunden lang im Oelbade auf 130°—140° erhitzt, zerfällt es aber nach ihm in Schwefelwasserstoff, Schwefel und Cyanursäure, auch glaubt er eine zunächst im unteren Theile des Rohres in geringerer Menge vorhandene ölige Flüssigkeit, welche, nachdem der innere Druck mit dem äusseren sich ins Gleichgewicht gesetzt hatte, unter Zurücklassung von Schwefel Schwefelwasserstoff abzugeben begann, als Wasserstoffsupersulfid ansprechen zu sollen. Er formulirt unter Zugrundelegung der Laurent-Gerhardt'schen Formel die Zersetzung folgendermaassen:

---

[1]) Ann. Chem. (1854) **89**, 125—127.
[2]) Nach jetziger Schreibweise.
[3]) Dies. Journ. [2] (1891) **44**, 500.
[4]) Ber. (1900) **33**, 3164; ferner dies. Journ. [2] (1901) **63**, 41.
[5]) Ann. Chem. (1870) **154**, 48—50.

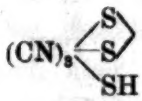
$$C_3S_3N_3H + 3H_2O = C_3N_3O_3H_3 + H_2S + H_2S_2,$$

während wohl folgende Gleichung (unter Anwendung der laut oben von Jamieson empfohlenen Formel)

$$C_4N_4S_4H_4O + 5H_2O = C_3N_3O_3H_3 + S + 3H_2S + NH_4HCO_3$$

— wenigstens für den wesentlichsten Bestandtheil des Pseudoschwefelcyans — den Thatsachen besser entsprechen dürfte. Die im Druckrohr zunächst neben der wässrigen Flüssigkeit vorhandene, in Folge des verschiedenen Lichtbrechungsvermögens wahrnehmbare, nach Wegnahme des Druckes aber unter Schwefelwasserstoffentwicklung nach und nach verschwindende zweite Flüssigkeit wäre darnach — wie dies wohl auch von vornherein wahrscheinlicher ist — als flüssiger Schwefelwasserstoff anzusprechen.

Ponomareff[1]) schlägt für das Pseudoschwefelcyan die Structurformel



vor. Bei der Behandlung desselben mit Fünffachchlorphosphor erhielt er festes Chlorcyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid und Phosphorchlorür. Die Alkalischmelze lieferte ihm neben Rhodankalium auch Kaliumcyanat. Beim Erhitzen mit concentrirtem wässrigen Ammoniak im Rohr auf 100° entstehen Sehwefelammon und Thioammelin,

$$(CN)_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\SH\end{matrix};$$

erhitzt man aber auf 160°, so werden nach ihm Melaminrhodanat

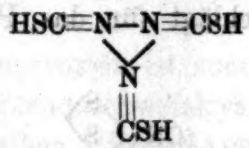
$$(CN)_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2HCNS\\NH_2\end{matrix}$$

und Rhodanammon gebildet.

---

[1]) Ber. 7, 1040; Journ. d. russ. chem. Ges. 1877, 8, 211 durch Beilstein III. Aufl. I. Bd., S. 1286. Im Ber. (1875) 8, 829 findet sich übrigens ein Referat über eine Mittheilung von Ponomareff, nach welcher derselbe auch beim Erhitzen von Persulfocyansäure mit Ammoniak auf 100° Thioammelin und Thiomelanurensäure erhalten hat.

In einer W. R. H. unterzeichneten, die Einwirkung der Halogene auf Sulfocyanide behandelnden kurzen Mittheilung[1]) wird gleichfalls darauf hingewiesen, dass Aenderungen in der Temperatur, sowie in der Stärke der Rhodankaliumlösung nicht unbeträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Reactionsprodukte hervorbringen, und besonders betont, dass, wenn man Chlor Tage, ja über eine Woche lang und im Ueberschusse auf eine Rhodanammonlösung einwirken lässt, das Filtrat vom ausgefallenen gelben Körper noch die Rhodanreaction giebt, aber auch kein Chlorstickstoff (*chloride of nitrogen*) gebildet wird. Aus den Analysenresultaten wurde auf die empirische Formel $(CNSH)_x$ für den gelben Körper geschlossen; der chemischen Natur desselben sollte die aufgelöste Formel



Rechnung tragen.

Die bereits oben erwähnte Bildung von sogenanntem Pseudoschwefelcyan auf elektrochemischem Wege (vgl. Anm. 2 und 3 S. 467) haben unabhängig von einander Lidow und Goppelsröder eingehender studirt. — Nach Lidow[2]) scheidet sich bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Rhodanammon unter Anwendung von Platinelektroden das Pseudoschwefelcyan an der positiven Elektrode in gelben Flocken aus, deren Bildung am reichlichsten bei einer Temperatur von 50° vor sich geht. Neben dem Pseudoschwefelcyan soll sich noch Persulfocyansäure gebildet haben. Bei der Elektrolyse schwacher Lösungen von Rhodanammon entstehen nur ganz unbedeutende Mengen von Pseudoschwefelcyan. Bei Anwendung von Kohleelektroden wird das Pseudoschwefelcyan mit viel freiem Schwefel erhalten. Sind die Elektroden aus Blei, so entsteht unter Ammoniakentwicklung Bleirhodanid.

Goppelsröder[3]) bediente sich als positiver Elektrode

---

[1]) Chem. News (1876) **34**, 80.

[2]) Ber. (1884) **17**, 252; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, (1), 271.

[3]) Dingl. polyt. Journ. (1884) **254**, 83—85.

einer mit einer Lösung von Rhodankalium gefüllten Platinschale, in welcher ein mit der gleichen Lösung gefüllter Thoncylinder stand. In diesem war als negative Elektrode ein bis auf den Boden reichendes breites Platinblech eingetaucht. „Beim Durchleiten des Stromes bei gewöhnlicher Temperatur findet fast gar keine Reaction statt. Bei erhöhter Temperatur, am besten in der Siedehitze, bilden sich aber an der positiven Elektrode sehr bald orangegelbe Flocken, bis zuletzt das Rhodanat vollständig verschwunden ist und sich in den gelben Körper (Pseudoschwefelcyan) umgewandelt hat. Die Flüssigkeit an der positiven Elektrode wird stark sauer, diejenige an der negativen Elektrode, an welcher übrigens eine starke Gasentwicklung stattfindet, bleibt farblos und wird stark alkalisch."

Das Verhalten des Pseudoschwefelcyans gegen Alkalien ist zuerst von Fr. Wöhler studirt worden. Liebig[1]) bestätigte dessen Beobachtung, dass Pseudoschwefelcyan, mit Kalilauge gekocht, sich zunächst dunkler färbt, ohne sich völlig darin zu lösen, dass es sich aber nach dem Abgiessen derselben bis auf einen gelben Körper in Wasser, sowie auch grösstentheils in Weingeist löse.

Nach Parnell[2]) lösen sich 3 Theile Pseudoschwefelcyan unter anfangs gelbrother Färbung in der Lösung von 4 Theilen Kalihydrat in 25 Theilen Wasser in der Kälte theilweise, beim Erhitzen völlig. Es kommt nach ihm auch noch auf die Bereitungsweise des Pseudoschwefelcyans an, insofern das mittelst Chlor dargestellte Produkt bei Beginn der Einwirkung der Kalilauge roth, das mittelst Salpetersäure bereitete aber gelb wird.

Nach Völckel[3]) löst verdünnte Kalilauge das Pseudoschwefelcyan, welches mittelst Chlor unter Abkühlung der Rhodankaliumlösung dargestellt worden war, bei gewöhnlicher Temperatur schwierig, in der Wärme leicht und vollständig und mit rother Farbe auf. Säuren schlagen nach genanntem Forscher aus einer derartigen, unter kurzem Erwärmen dar-

---

[1]) Gilbert's Ann. 69, 278 und Pogg. Ann. 15, 554—557; Ann. Chem. 50, 340.

[2]) Ann. Chem. 39, 198 flg., insbesondere S. 204—205, S. 210—211.

[3]) Ann. Chem. 43, 89.

gestellten Lösung das in Lösung gegangene Produkt unverändert wieder nieder.

Erhält man aber die alkalische Lösung längere Zeit im Kochen, so wird sie nach Parnell zersetzt, ihre Farbe wird heller, und Säuren fällen alsdann einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoff frei werden.

Die wesentlichsten Resultate der im Vorstehenden besprochenen Arbeiten lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

„Ein eigentliches Schwefelcyan $(CNS)_x$ ist bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Das auf nassem Wege (inclusive Elektrolyse) direct erhältliche sogenannte Pseudoschwefelcyan — ein gelb bis rothgelb gefärbter amorpher Körper — fällt in seiner Zusammensetzung etwas verschieden aus, je nach Darstellungs- und Behandlungsweise, sowie auch bei Aenderung der Mengenverhältnisse, der Concentration der Rhodansalzlösung und der physikalischen Verhältnisse nach im übrigen gleicher Methode. Die angeführten Analysenresultate lassen keinen Zweifel darüber, dass der Wasserstoff ein wesentlicher Bestandtheil des Pseudoschwefelcyans ist. Die stark überwiegende Mehrzahl der mitgetheilten Analysen spricht zugleich dafür, dass auch der Sauerstoff als solcher anzusehen ist.

Die Frage, ob das Pseudoschwefelcyan ein einheitlicher Körper oder ein Mischprodukt sei, ist von den verschiedenen Forschern verschieden beantwortet worden.

Laurent und Gerhardt wollen im Gegensatz zu den früheren Forschern ein sauerstofffreies Pseudoschwefelcyanprodukt erhalten haben. Es sei auf die obigen diesbezüglichen eingehenderen Mittheilungen und auf die von den verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Formelausdrücke für Pseudoschwefelcyan verwiesen und, da später auf das Pseudoschwefelcyan noch specieller eingegangen werden soll, hier nur nochmals hervorgehoben, dass Völckel die Angaben von Laurent und Gerhardt, wenigstens betreffs des ursprünglichen Pseudoschwefelcyanproduktes nicht direct zu bestätigen vermochte. Er konnte zwar, als er später das ursprüngliche Pseudoschwefelcyanprodukt in concentrirter Schwefelsäure gelöst hatte, aus

dieser Lösung durch Wasser wieder ein dem ursprünglichen ähnliches Produkt ausfällen, welches auf die Laurent-Gerhardt'sche Formel annähernd stimmende Zahlen lieferte. Doch giebt er nur eine partielle Analyse des aus der schwefelsauren Lösung wieder ausgefällten Produktes an und lässt es unerörtert, ob das ursprüngliche Produkt bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Veränderung erfahren hat oder nicht.

Aus der alkalischen Lösung fällen Mineralsäuren einen voluminösen scheimigen, beim Eintrocknen ein gelbes Pulver liefernden Niederschlag aus.

Beim Kochen mit Wasser erleidet das Pseudoschwefelcyan eine allerdings nur sehr geringfügige Zersetzung unter Entwicklung von geringen Mengen von Schwefelwasserstoff. Kali- oder Natronlauge spalten in der Wärme Schwefel ab.

Beim mehrstündigen Erwärmen mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfid entsteht als wesentlichstes Umsetzungsprodukt dithiomelanurensaures Kali.

Salzsäure, sowie wässriges Ammoniak unter Druck spalten Schwefel und Schwefelwasserstoff ab, und es entstehen dabei Cyanursäure oder Derivate derselben (Thioammelin, Melaminrhodanat), sowie Rhodanammon.

Die Alkalischmelze enthält neben Rhodankalium auch Kaliumcyanat.

Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid entstehen festes Chlorcyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid und Dreifachchlorphosphor".

Was die Farbstoffnatur des Pseudoschwefelcyans anbelangt, so hat Liebig[1]) bereits im Jahre 1829 darauf aufmerksam gemacht, dass das vermittelst Chlor aus einer wässrigen Rhodankalilösung ausgefällte Produkt beim Trocknen stark zusammenbacke, sich sehr weich anfühle und stark abfärbe. In der oben erwähnten Mittheilung aus Chem. News[2]) wird auf seine Verwendbarkeit als Wasser- wie Oelfarbe bestimmter

[1]) Pogg. Ann. 15, 553.

[2]) Chem. News 34, 80. Obwohl sehr farbkräftig, hat aber das aufs feinste gepulverte Pseudoschwefelcyan doch verhältnissmässig geringe Deckkraft.

hingewiesen. „Es könne die gelbe Farbe auch in verschiedenen Abstufungen erhalten werden; sie sei ausserordentlich beständig, werde nur bei höherer Temperatur zerstört, sei lichtbeständig in trocknem wie in feuchtem Zustande und bleibe auch unverändert, wenn mit Nitraten des Bleis, Wismuths u. s. w. feucht grundirt".

Dass alkalische Lösungen des Pseudoschwefelcyans vegetabilische Fasern zu färben vermögen, scheint auch schon länger, auf jeden Fall seit 1849 bekannt zu sein.[1]) Bestimmtere diesbezügliche Mittheilungen[2]) finden sich in einem französischen Patent Nr. 127541 von Morin und Arnaud (November 1878) und in einer versagten Patentanmeldung der Prochoroff'schen Manufactur in Moskau (Patent 1551, ausgelegt am 9. April 1883).

Am 2. Mai 1884 erhielt Heinrich Oswald Miller[3]) in Moskau ein Patent auf Derstellung eines Kanarin genannten gelben Farbstoffes aus Rhodansalzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure und Abscheidung des Kalisalzes des eigentlichen Farbstoffs durch Alkohol.

Nach H. O. Miller ist das Kanarin ein vom Pseudoschwefelcyan verschiedener Körper. Auch W. Markownikow[4]) vertrat von Anfang an diese Auffassung. H. Schmid und das Comité de Chimie in Mühlhausen[5]) sprachen sich dahin aus, dass der nach den verschiedenen oben angegebenen Weisen erhältliche freie gelbe Farbstoff aus Rhodansalzen (freies Kanarin) nichts anderes sei, als Pseudoschwefelcyan. Dieser Ansicht schlossen sich auch Goppelsröder[6]) und Lidow[7]) an. Nietzki[8]) sagt in dem Abschnitt über Kanarin: „Sehr wahrscheinlich ist diese Substanz identisch mit dem von Liebig entdeckten Pseudo- oder Persulfocyan $C_3N_3HS_3$ u. s. w." Br.

---

[1]) Tabellar. Uebersicht d. künstl. org. Farbstoffe von G. Schultz. II. Aufl., S. 123. Der Farbstoff ist früher von Durand, Huguenin u. Cie. in Basel dargestellt worden.

[2]) Dr. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabr. u. s. w. 1877—1887. Berlin 1888. (Julius Springer). S. 565.

[3]) D.R.P. 32356. [4]) Ber. 17, Ref. 279.

[5]) Dingl. polyt. Journ. 251, 42; 258, 130.

[6]) Das. 254, 83. [7]) Ber. 17, Ref. 252.

[8]) Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl. 1901, 330.

Pawlewski[1]) spricht das Pseudoschwefelcyan gleichfalls direct als Kanarin an.

Die Experimentaluntersuchungen, über welche ich mir im Nachfolgen ausführlich zu berichten gestatte, dürften — wenigstens für die auf rein chemischem Wege erhaltenen Produkte — unzweifelhaft erweisen, dass das sogenannte Pseudoschwefelcyan und das Kanarin (der eigentliche substantive Baumwollfarbstoff) wesentlich verschiedene Körper sind[2]), aber auch zur Aufklärung über die chemische Natur der Kanarins und seiner Beziehungen zum Pseudoschwefelcyan bezw. zu dem eigentlichen Schwefelcyan einiges beizutragen vermögen. Sie wurden als Fortsetzung der gemeinsamen Arbeiten über Rhodansalze (D.R.P. 83451, 87813, 97820) in Gemeinschaft mit Dr. W. Siepermann in Elberfeld und Dr. H. Flemming in Kalk bei Cöln am Rhein, ursprünglich in der Absicht, die Darstellung des Kanarins möglichst zu verbessern, unternommen und führten zunächst zu dem durch D.R.P. 101804 geschützten Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes aus Rhodansalzen. Die Eigenart des neuen Verfahrens liess alsdann eine vergleichende Behandlung der nach den verschiedenen Methoden resultirenden Kanarinprodukte, sowie ein eingehendes Studium der Entstehungsverhältnisse derselben wünschenswerth erscheinen.

II. Kanarin nach Heinrich Oswald Miller und seine Beziehung zum ersten unlöslichen Reactionsprodukt (Pseudoschwefelcyan).

Die Darstellung desselben wurde den Angaben der Patentschrift gemäss durchgeführt, meist unter Anwendung von je 50—300 Grm. Rhodankalium für die Einzelversuche. Da das Aufwallen im weiteren Verlaufe der Reaction manchmal recht heftig werden kann, ist von vorn herein für einen genügenden Steigraum im Arbeitsgefässe Sorge zu tragen. Die Ausbeute an orangefarbenem Niederschlag (Pseudoschwefelcyan) betrug nach dem Trocknen desselben bei 110° 35—40 %, die Menge des durch Alkohol ausfällbaren, stets amorph erhaltenen, in

[1]) Ber. 1900, 33, 3164.
[2]) Dies. Journ. [2] (1901) 63, 41.

feuchtem Zustande stark aufquellenden und ein beträchtliches Volumen einnehmenden Kalisalzes aber immer nur einige wenige Procent vom Gewichte des angewandten Rhodankaliums. Das mit absolutem Alkohol ausgefällte Kalisalz besitzt gegen vegetabilische Fasern ein ausserordentlich starkes Färbevermögen. Der in der wässrigen alkoholischen Lösung verbliebene Hauptantheil vom ursprünglichen Produkt hat dagegen keine Farbstoffnatur.

Die Zahlen, welche bei der Analyse des durch Alkohol ausgefällten Kalisalzes, bezw. des durch Salzsäure aus demselben frei gemachten Kanarins erhalten wurden, stimmten jedoch nicht auf die von Miller aufgestellte Formel, insbesondere wurde der Stickstoffgehalt sowohl nach Dumas, als auch nach Kjeldahl merklich höher gefunden, als ihn diese Formel verlangt. Das durch einmalige Alkoholbehandlung erhaltene Kalisalz war übrigens noch kein völlig analysenreiner, einheitlicher Körper, sondern enthielt noch geringe Mengen des eben erwähnten, der Hauptmenge nach allerdings in der wässrig-alkoholischen Lösung verbliebenen, nicht färbenden Körpers und freien Schwefels. Der aus einem zwei Mal durch Alkohol ausgefälltem Kalisalze erhaltene freie Farbstoff lieferte: 1,53 % H, 20,72 % C, 24,37 % N, 51,20 % S.

Ein ähnlicher Reinigungseffect, wie mit Alkohol, kann übrigens auch erreicht werden durch Zusatz überschüssiger Natronlauge, Kochsalzlösung oder anderer Natronsalzlösung zur ursprünglichen verdünnten Kalisalzlösung; dabei findet Umsetzung in das schwerer lösliche Natronsalz des eigentlichen Farbstoffes statt, welches durch das überschüssig vorhandene Alkali, bezw. Alkalisalz zugleich ziemlich vollständig abgeschieden wird, während der in stark überwiegender Menge vorhandene nicht färbende organische Körper in Lösung bleibt. Das Natronsalz des eigentlichen Farbstoffes (Kanarinnatrium) wird zunächst als amorpher, ausserordentlich schleimig voluminöser, sich nur langsam absetzender — und nicht, wie Miller behauptet, als mikrokrystallinischer — Niederschlag von orangerother Farbe erhalten; er schrumpft, nachdem er durch Absitzenlassen und Decantiren, wiederholtes Nachwaschen im Fällungsgefässe u. s. w. und darauf folgendes Filtriren von

den Mutterlaugen möglichst befreit worden ist, beim Trocknen ganz aussergewöhnlich stark zusammen und bildet nach völligem Trocknen in zusammengebackenem Zustande eine leicht zerbröckelnde, glänzende, dunkelbraunrothe amorphe Masse.

Es empfiehlt sich zur Erlangung eines möglichst reinen Produktes auch in diesem Falle das Reinigunsverfahren nochmals zu wiederholen, indem man das bei erstmaliger Behandlung erhaltene Natronsalz zunächst durch verdünnte Salzsäure zerlegt, das dabei erhaltene sogenannte freie Kanarin wieder in Kalilauge löst und darauf noch einmal die Natronsalzfällung vornimmt.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab auf 600 Grm. angewandtes Rhodankalium (zunächst in zwei Portionen zu 300 Grm. auf erstes Produkt verarbeitet) schliesslich nach einmaliger Wiederholung des Reinigungsverfahrens über das Natronsalz hinweg und nach Zersetzen des zweiten Natronsalzes mit Salzsäure und gutem Auswaschen nur ca. 3,6 Grm. trocknen freien Kanarins. Dasselbe ist in Wasser ganz unlöslich, fällt zunächst gleichfalls sehr voluminös aus, lässt sich nur durch wiederholtes Absitzenlassen und wiederholtes Abhebern vor dem Filtriren genügend auswaschen und schrumpft beim Trocknen gleichfalls zu einer dem Natronsalz ähnlichen, nur noch etwas dunkler gefärbten glänzenden Masse stark zusammen. Das fein gepulverte freie Kanarin hat eine bei weitem hellere Farbe, als die zusammengebackenen Stücke desselben (im allerfeinsten Pulver gelbroth).

Wenn auch beim Auswaschen des Natronsalzes mit Wasser eine geringe Menge desselben mit in Lösung gegangen sein dürfte, so ist doch die Gesammtausbeute an eigentlichem Farbstoffe immerhin eine sehr geringe, und es erklärt sich somit die nur schwach färbende Kraft der alkalischen Lösung des ersten Reactionsproduktes.

Das bei der oben angeführten Ausbeutebestimmung nach dem Natronverfahren erhaltene freie Kanarin wurde in fein gepulvertem Zustande mit frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff extrahirt und mit Alkohol nachgewaschen. Dabei gingen — auf Gesammtmenge des freien Kanarins berechnet — noch 0,16 % einer gelben, in der Hauptsache aus freiem Schwefel bestehenden gelben Substanz in Lösung. Der davon befreite

Extractionsrückstand (gereinigtes freies Kanarin) ergab nach Wiedertrocknen bei 110° die Zahlen unter I.[1]), während diejenigen unter II. und III. bei zu anderer Zeit dargestellten, gleichfalls zweimal nach dem Natronverfahren gereinigten Produkten derselben Art erhalten wurden.

	I.	II.	III.
H =	1,49 %	1,44 %	(missglückt)
C =	21,27 „	21,25 „	21,41 %
N =	24,59 „	24,62 „	24,48 „
S =	49,43; 49,63 %	49,48; 49,69 %	49,41 „
Asche =	0,02 %	0,09 %	0,07 „.

Nach I. berechnet sich ein Sauerstoffgehalt von 3,20 %.

	Die Formel $H_6C_8N_8S_7O$ verlangt:	die von Miller aufgestellte Formel $H_4C_6N_4S_5O_2$ dagegen:
H =	1,32 %	1,24 %
C =	21,14 „	22,22 „
N =	24,67 „	17,28 „
S =	49,34 „	49,38 „
O =	3,53 „	9,88 „.

Das erste, gleichfalls amorphe Reactionsprodukt nach Miller (Pseudoschwefelcyanprodukt) lieferte nach dem Auswaschen, und nachdem es bei 110° getrocknet worden war:

		oder umgerechnet auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel:
H =	1,34 %	H = 1,39 %
C =	19,45 „	C = 20,14 „
N =	23,03 „	N = 23,85 „
freien S =	3,06 „	S = 48,75 „
gebundenen S =	47,07 „	O = 5,87 „.
Asche =	0,38 „	
O =	5,67 „	

Das mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend extrahirte Produkt gab alsdann beim stundenlangen Kochen unter wiederholter Erneuerung des Lösungsmittels noch 17,09 % der

[1]) Stickstoffbestimmung nach Dumas. Die Kjeldahl'sche Methode ergab für Substanz I. 23,99, bezw. 24,21 % N. Für die gereinigten eigentlichen Farbstoffkörper wurde der Stickstoffgehalt nach Dumas meist um einige Zehntelprocent höher gefunden, als nach Kjeldahl, bezw. Will-Warrentrapp. Der Schwefel wurde stets nach Carius bestimmt, und zwar wurde die Substanz erst nach dem Zuschmelzen des Rohres mit der rothen rauchenden Salpetersäure zusammengebracht. Die Reaction ist dabei eine ausserordentlich heftige, meist von Feuererscheinung begleitete, und ist beim Umschwenken des zugeschmolzenen und wieder kalt gewordenen Rohres Vorsicht geboten.

ursprünglichen Menge an Alkohol ab. Der hierbei verbliebene Rückstand mit einem Gehalt von 25,01 % N und 49,04 % S erwies sich aber beim erneuten Kochen mit Alkohol immer noch etwas löslich, und dürfte, wenn das Kochen mit frischem Alkohol noch weiter fortgesetzt würde, schliesslich ziemlich völlig zur Lösung gebracht werden können.

Das Gesammtfiltrat einer Partie des aus 100 Grm. Rhodankalium erhaltenen Miller'schen Pseudoschwefelcyans enthielt 31,08 Grm. Schwefelsäure (SO_3), entsprechend 12,07 Grm. S, und sind demnach von vornherein ca. 38,05 Grm. KSCN unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure und Umsetzungsprodukten derselben zur Oxydation gelangt.

Mehrere Partien des Gesammtfiltrates von Pseudoschwefelcyan (aus je 300 Grm. Rhodankalium nach Miller bereitet) wurden mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine federleichte, in mattgelben Nadeln krystallisirende, auch in Alkohol lösliche organische Substanz (ca. 0,15 %—0,02 % vom angewendeten Rhodansalz), welche sich unter dem Mikroskope jedoch noch nicht völlig gleichmässig erwies und 24,67 % N und 53,45 % S ergab.

Aus der nach Abscheidung des eigentlichen Farbstoffs durch Natronlauge verbliebenen klaren alkalischen Lösung fällte Salzsäure eine gleichfalls sehr voluminöse und schleimige, schwach gelblich gefärbte Substanz aus, die wiederum durch wiederholtes Absitzenlassen und Abhebern gewaschen und darnach erst zum völligen Ablaufenlassen auf das Filter gebracht wurde. Sie schrumpfte beim Eintrocknen gleichfalls sehr stark zusammen zu einer gelben, amorphen zusammenbackenden Masse. Zwei derartige Produkte *a* und *b*[1]) verschiedener Darstellung — von *b* waren aus 300 Grm. Rhodankalium schliesslich ca. 39,05 Grm. erhalten worden — lieferten nach dem Trocknen bei 110°:

[1]) Diese, wie sämmtliche in dieser Abhandlung erwähnten schleimigen Substanzen filtriren ungemein schlecht; das völlige Auswaschen derselben ist ausserordentlich langwierig, und sind beim Arbeiten mit etwas grösseren Mengen durch wiederholtes Decantiren und nachfolgendes Filtriren und Auswaschen nur schwer ganz aschenfreie Produkte zu erhalten.

a	*b*
H = 1,75 %	H = 1,52 %
C = 16,68 „	C = 16,78 „
N = 23,16 „	N = 23,22 „
S = 54,08 „	S = 54,98 „
Asche = 0,29 „	Asche = 0,52 „
O = 4,04 „	O = 2,98 „.

Dem Produkte *b* entzog direct vorher destillirter Schwefelkohlenstoff beim viermaligen Digeriren in der Wärme 9,71 % freien Schwefels. Probe *b* auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel umgerechnet, würde ergeben:

1,69 % H, 18,69 % C, 25,87 % N, 50,43 % S, 3,32 % O.

Substanz *b* löste sich in kochender Sodalösung zum grösseren Theile auf. Der durch Salzsäure aus dieser alkalischen Lösung ausgefällte Körper ergab 1,82 % H, 21,25 % C, 26,93 % N, 43,78 % S, Asche 1,48 %.

4,4 Grm. desselben nahmen im feuchten aufgequollenen Zustande ein Volumen von ca. 220 Ccm. ein.

Das gesammte salzsaure Filtrat von *b* wurde gleichfalls mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe färbte sich dabei gelb und hinterliess nach dem Abdestilliren 8,03 Grm. einer in mattgelben Nadeln krystallisirenden Substanz, welche 1,78 % H, 18,42 % C, 22,56 % N, 55,17 % S ergab, schwach saure Eigenschaften zeigte, nach mikroskopischem Befund aber noch nicht ganz einheitlicher Natur zu sein schien.

Aus all diesem — insbesondere aber aus dem Umstande, dass das Gewicht des aus dem Natronsalze freigemachten eigentlichen Farbstoffes, sowie dasjenige des aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern wiedergewonnenen getrockneten gelben Körpers (Nichtfarbstoff und freier Schwefel) zusammengenommen, stets weniger als die Hälfte des Gewichtes des ersten Reactionsproduktes nach Miller betrug — dürfte zu folgern sein, dass es sich bei der Natronbehandlung des ursprünglichen Pseudoschwefelcyanproduktes und bei der Wiederzersetzung der oben näher charakterisirten, leichter löslichen Natronverbindung durch Salzsäure um wirklich tiefer eingreifende che-

mische Vorgänge handelt, durch welche unter anderem auch ein Theil der ursprünglich in Säuren unlöslichen organischen Substanz in eine in verdünnten Säuren lösliche Form übergeführt worden ist, dass aber auch der eigentliche Farbstoff nicht schon als solcher im ersten Reactionsprodukte fertig vorgebildet enthalten ist, sondern erst aus einem in diesem als Gemengtheil zunächst enthaltenen Zwischenprodukte bei der Behandlung mit Alkali entsteht.

Einen ähnlichen Effect wie mit Natronlauge erreicht man übrigens auch beim — allerdings etwas längeren Erwärmen des Pseudoschwefelcyanproduktes mit Pottasche- bezw. Sodalösung, oder auch Barytlauge. Doch bieten diese Abänderungen keine wesentlichen Vortheile.

In Dingler's polyt. Journ. Bd. 253, S. 130 ist eine Modification der Miller'schen Vorschrift zur Darstellung des ersten Reactionsproduktes angegeben, bei welcher Salzsäure und Schwefelsäure gleichzeitig angewendet werden. Der Reactionsverlauf ist derselbe wie nach der eigentlichen Miller'schen Vorschrift. Die Ausbeute an ausgewaschenem, trockenem Pseudocyan betrug nach diesem geänderten Verfahren in zwei Versuchen 31 %, bezw. 35 % des angewandten Rhodankaliums.

Der durch zweimalige Behandlung mit Natronlauge gereinigte und durch Salzsäure wieder frei gemachte, aber auch nicht in reichlicheren Mengen als nach der directen Miller'schen Vorschrift erhaltene Farbstoff ergab 1,35 % H, 20,97 % C, 24,49 % N, 49,75 % S, 0,09 % Asche, während der aus dem alkalischen Filtrate vom Kanarinnatrium durch Salzsäure wieder frei gemachte gelbe Körper (Nichtfarbstoff) 1,89 % H, 17,88 % C, 23,60 % N, 53,90 % S und 0,31 % Asche lieferte. Durch Schwefelkohlenstoff konnten letzterem noch 12,67 % Schwefel, der allerdings durch geringe Mengen organischer Substanz verunreinigt war, und durch der Schwefelkohlenstoffbehandlung nachfolgende Extraction mit Alkohol noch merkliche Mengen einer schwefelhaltigen organischen Substanz entzogen werden.

III. Gelber Farbstoff (Kanarin) aus Pseudoschwefelcyanprodukten, welche durch Einwirkung von Halogenen, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfaten auf wässrige Rhodansalzlösungen dargestellt werden.

Durch Einwirkung von Chlor oder Brom — vielleicht auch von Salpetersäure — auf wässrige Rhodansalzlösungen dargestelltes Pseudoschwefelcyan ist auch schon vor dem Bekanntwerden der Miller'schen Darstellungsweise und zwar gleichfalls unter der Bezeichnung Kanarin in den Handel gebracht worden.[1]) Zum Färben fanden die alkalischen Lösungen desselben direct Verwendung.

Dass die mit denselben auf vegetabilischen Fasern ohne Anwendung von Beizen erhaltenen Färbungen durch eine ganz hervorragende Säure-, Seifen- und Walkechtheit, sowie hochgradige Lichtechtheit ausgezeichnet sind, wurde bereits in der ersten Hälfte der achtziger Jahre von verschiedenen Seiten hervorgehoben.[2])

Auf die in jener Zeit wohl noch von keinem anderen Farbstoffe bekannte Eigenschaft des Kanarins, anderen Farbstoffen — insbesondere basischen Anilinfarbstoffen — gegenüber, als Beize zu wirken, machte H. Schmid[3]) zuerst aufmerksam, welcher dasselbe (— bezw. den auf der Faser direct zu entwickelnden gelben Farbstoff aus Rhodansalzen —) auch in die Druckerei eingeführt hat.

In rein chemischer Beziehung sind diese alkalischen Lösungen und die bei der Behandlung des Pseudoschwefelcyans mit Alkalien entstehenden Produkte bisher so gut wie gar nicht studirt worden.

Die im nachfolgenden zu beschreibenden Versuche bezweckten in erster Linie, die auf verschiedene Weisen und mit verschiedenen Mengen der oben genannten Agentien dargestellten Pseudoschwefelcyanprodukte unter einander zu vergleichen, die Aenderungen, welche dieselben bei der Behand-

---

[1]) Nach Dingl. pol. Journ. 253, 130 lieferten solches Durand und Huguenin in Basel.

[2]) Das. 251, 41 u. flg.; 253, 130 u. flg.; 254, 84.

[3]) Das. 251, 44.

lung mit Kali- bezw. Natronlauge erfahren, genauer zu verfolgen, den eigentlichen Farbstoff aus den alkalischen Lösungen — und zwar in möglichst reinem Zustande — zu isoliren und die Mengen desselben annähernd zu bestimmen. Das oben bereits erwähnte Reinigungsverfahren — beruhend auf der Ausfällbarkeit des schwer löslichen Natronsalzes des eigentlichen Farbstoffes aus der Lösung des Pseudoschwefelcyans in Kalilauge mittelst Natronlauge (bezw. concentrirter Sodalösung) — leistete auch bei diesen Arbeiten wiederum treffliche Dienste.

Es sei an dieser Stelle zugleich erwähnt, dass sich nach einigen vorläufigen qualitativen Versuchen angesäuerte Lösungen von Kaliumpermanganat, bezw. Kaliumbichromat, sowie von Chromsäure selbst für die Darstellung von Pseudoschwefelcyan als nicht geeignet erwiesen. Nascirende salpetrige Säure scheint bei gewöhnlicher Temperatur auf Rhodansalze zunächst gar keine Einwirkung auszuüben. Mit Oxydationsmitteln alkalischer Natur, bezw. durch Behandlung von alkalisch gemachten Rhodansalzlösungen mit Oxydationsmitteln unter gewöhnlichen Verhältnissen konnte überhaupt kein Pseudoschwefelcyanprodukt erhalten werden.

1. Durch Einwirkung von Halogenen auf wässrige Rhodansalzlösungen dargestelltes Pseudoschwefelcyan und Umwandlung desselben in gelben Farbstoff (Kanarin).

A) Ueberschüssiges Chlor.

In Lösungen von je 150 Grm. Rhodankalium in ungefähr 300 Ccm. Wasser wurde, ohne zu kühlen, in nicht zu raschem Strome Chlorgas im Ueberschuss eingeleitet. Auf angewendetes Rhodankalium bezogen, betrug die Ausbeute an Pseudoschwefelcyan 43,3 %, an erstem Natronsalz des Farbstoffes ca. 5,96 %, an freiem Farbstoff, zweimal gereinigt, ca. 3,9 %.[1])

[1]) Am zweckmässigsten ist es, das Pseudoschwefelcyan zunächst mit der annähernd gleichen Menge Kalihydrat in concentrirter Lösung einige Zeit bei einer Temperatur von ca. 60°—80° zu digeriren, darauf etwas mehr Wasser hinzuzufügen, als zur völligen Lösung nöthig ist, und schliesslich Natronlauge von 1,4 spec. Gew. zufliessen zu lassen. Man kann aber auch in die Lösung direct reines Aetznatron in Stücken eintragen. Auch Soda ist zur Abscheidung des Natronsalzes des eigent-

Das erste Reactionsprodukt (Pseudoschwefelcyan) lieferte, auf aschenfreies Produkt umgerechnet, folgende Werthe: 1,30 % H, 19,19 % C, 22,74 % N, 51,76 % S, 5,50 % O, welche den von Jamieson für Pseudoschwefelcyan früher angegebenen am nächsten kommen. Das allerdings noch durch 3,06 % Asche verunreinigte, zur Analyse verwendete Pseudoschwefelcyanprodukt enthielt auch noch 0,22 % freien Schwefel, und konnten demselben durch andauerndes Kochen mit Wasser 10,9 %, bezw. 11,5 % der Gesammtmenge entzogen werden.

Der nach zweimaliger Natronbehandlung und nachträglicher Zerlegung des Natronsalzes mit Salzsäure erhaltene, durch Decantiren sehr lange ausgewaschene freie Farbstoff, welcher beim Verbrennen keine Asche hinterliess, ergab: 1,38 % H, 21,30 % C, 25,04 % N, 49,55 % S, 2,73 % O; $H_6C_8N_8S_7O$ verlangt: 1,32 % H, 21,14 % C, 24,67 % N, 49,34 % S, 3,53 % O. Eine 1,035 Grm. wiegende Menge des getrockneten Farbstoffs hatte im aufgequollenen, feuchten, schleimig-voluminösen, aber von Mutterlaugen möglichst befreiten Zustande auf dem Filter aufgesammelt, ein Volumen von ca. 100 Ccm. eingenommen.

Der aus der verbliebenen Natronlösung durch Salzsäure wieder freigemachte gelbe Körper (— Nichtfarbstoff —) lieferte dagegen: 1,75 % H, 16,68 % C, 23,76 % N, 54,08 % S, 0,29 % Asche, 3,44 % O.

Durch nachfolgende Behandlung mit Schwefelkohlenstoff konnten ihm noch ca. 10 % freier Schwefel und durch darauf folgendes längeres Kochen mit Alkohol noch 5 % (nicht weiter untersuchte schwefelhaltige organische Substanz) entzogen werden. Es ist bemerkenswerth, dass der Stickstoffgehalt höher ist, als dem Verhältniss der gleichen Atomzahl von Kohlenstoff und Stickstoff entspricht.[1])

B) Einwirkung der äquivalenten Menge Brom auf Rhodansalz (KSCN ~ Br).

Lässt man die äquivalente Menge Brom tropfenweise in eine, in einer Kältemischung stehende concentrirte Lösung von

lichen Farbstoffs verwendbar und zu empfehlen, wenn abfiltrirt werden soll. Nach dem Absitzen der sehr voluminösen, schleimigen, amorphen Natronfällung trenne man die Mutterlaugen durch Decantiren u. s. w.

[1]) Ebenso beim entsprechenden Produkt nach Miller'scher Vorschrift.

Rhodankalium einfliessen, so wird nur eine geringe Ausscheidung eines Pseudoschwefelcyanproduktes erhalten. Der bei Kühlung statthabende Verlauf der Reaction soll noch genauer verfolgt werden. Bei weitem besser ist die Ausbeute an Pseudoschwefelcyanprodukt, wenn man das Brom etwas rascher und ohne zu kühlen, tropfenweise zuführt (am zweckmässigsten, indem man das untere Ende des Zuflusstrichters in die Lösung eintauchen lässt). Bei Anwendung von 97 Grm. Rhodankalium (in ca. 150 Ccm. Wasser gelöst) und 80 Grm. Brom betrug die Ausbeute an getrocknetem Pseudoschwefelcyanprodukt bei einigen Operationen ca. je 32 Grm.; dasselbe lieferte:

H =	1,27 %	oder auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel umgerechnet:
C =	19,07 „	
N =	22,45 „	H = 1,32 %
Freier S =	3,00 „	C = 19,76 „
Gebundener S =	48,51 „	N = 23,26 „
Asche =	0,49 „	S = 50,26 „
O =	5,21 „	O = 5,40 „.

Das Filtrat von der einen, mit den oben angegebenen Mengen durchgeführten Operation wurde mit Aether wiederholt durchgeschüttelt, wobei die ätherische Schicht eine dunkle Färbung annahm. Nach Verdunsten des Aethers verblieben ca. 0,9 Grm. eines gelb gefärbten kleinkrystallinischen Körpers. Derselbe wurde zunächst noch mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und ergab nach Trocknung bei 110°, wobei er sich übrigens dunkler färbte, 59,63 % S.

Aus 400 Grm. Rhodankalium wurden bei gleicher Behandlung schliesslich ca. 4 Grm. derartigen Aetherextractes erhalten. Derselbe, mit kochendem Wasser gewaschen und darauf mit warmem Alkohol nachgespült, wobei sich eine merkliche Menge gelöst hatte, lieferte nach Trocknen bei 110° 1,89 % H, 17,39 % C, 20,40 % N, 58,06 % S, 1,51 % Asche. Er verhielt sich bei Vergleichsproben und unter dem Mikroskope der auf die übliche Weise dargestellten Persulfocyansäure ziemlich ähnlich.

Zur Neutralisation der gesammten freien Säure im Filtrate von dem aus 97 Grm. Rhodankalium erhaltenen Pseudoschwefelcyan waren 12,4 Grm. NaOH erforderlich; ausserdem enthielt

das Gesammtfiltrat 5,5 Grm. SO_3, 1,8 Grm. HCN, 0,67 Grm. NH_3, 21 Grm. CNSH.[1])

Das bei der einen Operation erhaltene, 32 Grm. betragende Pseudoschwefelcyanprodukt lieferte bei einmaliger Natronbehandlung 3,5 Grm. trocknes Natronsalz des Farbstoffs, aus welchem nach Wiederholung des Reinigungsverfahrens über das Natronsalz hinweg ca. 2 Grm. freier Farbstoff erhalten wurden; derselbe erwies sich nach Trocknen bei 110° folgendermaassen zusammengesetzt: 1,24 % H, 20,92 % C, 24,60 % N, 49,54 % S, 0,26 % Asche, 3,44 % O.

Aus der verbliebenen Natronlösung konnten durch Salzsäure nur 12 Grm. eines gelben Körpers (Nichtfarbstoff) ähnlicher Art, wie der aus der verbleibenden alkalischen Lösung beim Miller'schen Kanarin erhaltene, wiedergewonnen werden, welcher nach dem Trocknen bei 110° 1,82 % H, 17,39 % C, 24,48 % N, 54,00 % S, 0,21 % Asche, 2,10 % O ergab.

Durch Schwefelkohlenstoff konnten 12,6 % Schwefel, durch kochenden Alkohol darauf noch fortdauernd merkliche Mengen eines schwefelhaltigen organischen Körpers extrahirt werden.

Beim Schütteln mit Aether wurde dem salzsauren Filtrate vom gelben Körper eine diesen schwach gelb färbende Substanz entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers verblieben geringe Mengen eines krystallisirten, von wenig weissen Kryställchen durchsetzten gelbgefärbten Produktes, welches nach Auslaugen mit warmem Wasser, darauf folgendem Nachwaschen mit wenig warmem Alkohol und Wiedertrocknen bei 110° 1,87 % H, 16,46 % C, 19,23 % N, 62,55 % S und 0,16 % Asche lieferte. Persulfocyansäure $H_2C_2N_2S_3$ verlangt: 1,67 % H, 16,00 % C, 18,33 % N, 64,00 % S.

C) Einwirkung der doppelten äquivalenten Menge Brom auf Rhodankalium (KSCN ~ 2Br).

97 Grm. Rhodankalium wurden in ca. 150 Ccm. Wasser gelöst, darauf nach und nach 160 Grm. Brom ohne Kühlung

[1]) Blausäure aus gewogenem Berliner Blau. Rhodan aus der Zunahme des SO_3-Gehaltes nach erschöpfender Oxydation mit überschüssiger reiner Salpetersäure, wobei allerdings etwa vorhandene Persulfocyansäure, Dithiocyansäure u. s. w. zugleich mit als Rhodan bestimmt werden. (Die einzelnen Bestimmungen im aliquoten Theil des Gesammtfiltrates ausgeführt.)

tropfenweise zugeführt. Im Uebrigen wie bei 2. verfahren. Erwärmung stärker als bei Versuch 2. Ausbeute an trockenem Pseudoschwefelcyanprodukt 58,9 Grm. Dasselbe war allerdings nicht genügend ausgewaschen worden und lieferte nach dem Trocknen bei 110°:

	oder auf aschenfreie Substanz umgerechnet:
H = 1,49 %	H = 1,56 %
C = 17,29 „	C = 18,09 „
N = 22,60 „	N = 23,65 „
S = 45,12 „	S = 47,22 „
Asche = 4,44 „	
O = 9,06 „	O = 9,48 „.

Schwefelkohlenstoff löste aus diesem Produkte nur minimale Mengen freien Schwefels, kochender Alkohol aber reichlichere Mengen eines gelb gefärbten Körpers heraus.

Beim Durchschütteln des Filtrates mit Aether färbte sich derselbe dunkelbraun. Nach dem Abdestilliren des Aethers verblieb eine grössere Menge einer dunkelbraunen schmierigen Masse, welche durch warmen Alkohol und schliesslich durch Nachspülen mit wenig Aether von einer ölig bleibenden, ätherisch riechenden, nicht weiter untersuchten Substanz befreit werden konnte. Das alsdann zurückbleibende, rein gelb gefärbte krystallinische Produkt wurde nochmals mit heissem Wasser gewaschen und lieferte nach dem Trocknen 1,79 % H, 16,63 % C, 19,03 % N, 60,20 % S, 0,36 % Asche.

Unter dem Mikroskope, bei Vergleichsproben bezüglich der Löslichkeit und Wiederausfällbarkeit zeigte das zur Analyse verwendete Produkt ein der Persulfocyansäure sehr ähnliches Verhalten.

Bei einer zweiten, mit den gleichen Mengen der Ingredienzien durchgeführten Operation verlangte das Gesammtfiltrat vom Pseudoschwefelcyan zur Neutralisation der freien Säure 50,8 Grm. NaOH. Es wurden im Gesammtfiltrat ferner einzeln bestimmt 13,16 Grm. SO_3, 1,23 Grm. HCN, 1,139 Grm. NH_3 und annähernd 3,10 Grm. CNSH.

Die Ausbeute an Natriumsalz des Farbstoffs bei einmaliger Natronbehandlung in einer dritten mit den gleichen Mengen der Ingredienzien angesetzten Operation betrug 2,5 Grm., die Ausbeute an freiem Farbstoff nach Wiederholung des Reinigungs-

verfahrens mittelst Natronlauge und nach nachträglicher Behandlung mit Salzsäure 1,9 Grm.; derselbe lieferte nach Trocknen bei 110° folgende Zahlen: 1,23 % H, 21,13 % C, 24,70 % N, 49,50 % S, 0,01 % Asche, 3,43 % O.

Der aus dem Filtrat vom Natronsalze des eigentlichen Farbstoffs nach Behandlung mit Salzsäure erhaltene gelbe Körper hatte nach dem Trocknen bei 110° folgende Zusammensetzung:

		oder auf Substanz berechnet frei von Asche und freiem Schwefel:
H =	1,64 %	H = 1,90 %
C =	16,64 „	C = 19,26 „
N =	22,98 „	N = 26,60 „
Freier S =	12,04 „	S = 46,96 „
Gebundener S =	40,57 „	
Asche =	1,56 „	
O =	4,57 „	O = 5,29 „.

Dem salzsauren Filtrate von der Gesammtmenge dieses letzten gelben Körpers wurden durch Aether ca. 2,5 Grm. einer gelbgefärbten krystallinischen Substanz entzogen. Nach Auskochen mit Wasser und Wiedertrocknen ergab dieselbe: 1,85 % H, 19,01 % C, 23,14 % N, 56,34 % S, 0,13 % Asche.

Ein zu anderer Zeit, aber sonst unter gleichen Verhältnissen durch Ausschütteln mit Aether erhaltenes derartiges Produkt, nachträglich noch mit warmem Wasser und schliesslich mit Alkohol ausgelaugt, lieferte 1,75 % H, 17,10 % C, 20,07 % N, 61,87 % S.

D) Einwirkung der dreifach äquivalenten Menge Brom auf Rhodankalium (KSCN ~ 3Br).

97 Grm. Rhodankalium in ca. 150 Ccm. Wasser gelöst. Dazu nach und nach ohne Kühlung 240 Grm. Brom tropfenweise zugeführt. Im Uebrigen wie bei 2 und 3 verfahren. Erwärmung noch stärker als bei Versuch 3. Ausbeute an trockenem Pseudoschwefelcyanprodukt nach Trocknen bei 110° 40 Grm. Dasselbe lieferte:

		oder auf aschefreie Substanz berechnet:
H =	1,29 %	H = 1,30 %
C =	19,08 „	C = 19,17 „
N =	24,72 „	N = 24,84 „
S =	45,98 „	S = 46,21 „
Asche =	0,48 „	
O =	8,65 „	O = 8,69 „.

und enthielt noch freien Schwefel und auch eine nicht näher bestimmte Menge in kochendem Alkohol lösliche Substanz.

Von Aether, welcher beim Durchschütteln sich kaum färbte, wurde aus dem Filtrate nur eine sehr geringe Menge einer gelbgefärbten krystallisirenden Substanz aufgenommen (von ca. 400 Grm. Rhodankalium weniger als 0,5 Grm.). Durch Nachwaschen mit kochendem Wasser und Nachspülen mit Alkohol konnte er auch noch von einem farblosen und einem bei 110° bereits weich werdenden Antheile befreit werden. Der so gereinigte Antheil des Aetherextrakts ergab 44,13 % S.

Im Gesammtfiltrate von einer Operation, welches 92,4 Grm. NaOH zur Neutralisation der freien Säure verlangte und sich als ganz rhodanfrei erwies, wurde wie bei B und C einzeln bestimmt: 24,30 Grm. SO_3, 1,13 Grm. HCN, 2,22 Grm. NH_3.

Gesammtausbeute an freiem Farbstoff nach zweimaliger Reinigung über das Natriumsalz hinweg ca. 2 Grm.

Die Analyse des Farbstoffs ergab: 1,29 % H, 21,80 % C, 24,86 % N, 49,01 % S; also Zahlen, die für Identität desselben mit dem bei den Versuchen A, B, C, sowie nach dem Miller'schen Verfahren erhaltenen eigentlichen Farbstoff sprechen.

Aus dem Gesammtfiltrat vom Natronsalze des eigentlichen Farbstoffs konnten durch Salzsäure ca. 12 Gr. eines, den oben beschriebenen ähnlichen, gelben amorphen Körpers freigemacht werden, welcher folgende Zusammensetzung aufwies:

		auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel umgerechnet:
H =	1,44 %	H = 1,74 %
C =	16,24 „	C = 19,61 „
N =	22,06 „	N = 26,64 „
Freier S =	16,32 „	S = 45,86 „
Gebundener S =	37,38 „	
Asche =	0,87 „	
O =	5,09 „	O = 6,15 „.

Dem Filtrate desselben entzog Aether bei wiederholtem Durchschütteln ca. 1 Grm. einer gelben, sich beim Verdunsten kleinkrystallinisch ausscheidenden Substanz. Dieselbe erinnerte in ihren äusseren Eigenschaften wiederum an Persulfocyansäure. Bei der Analyse des vorher noch mit Wasser und Alkohol ausgewaschenen und wieder getrockneten und fast ohne Asche verbrennenden Produkts wurden folgende Zahlen erhalten: 1,66 % H, 17,31 % C, 20,26 % N, 59,70 % S, aus

welchen allerdings noch auf eine Verunreinigung durch gewisse Mengen eines sauerstoffhaltigen Produkts, vielleicht auch von Dithiocyansäure zu schliessen ist. Es sei hier übrigens zugleich daran erinnert, dass auch Peter Klason[1]) für die nach der üblichen Methode erhaltenen Persulfocyansäureprodukte den Schwefelgehalt meist um 1 % bis 4 % zu niedrig fand.

E) Brom in grossem Ueberschuss (KSCN ~ 8 Br).

97 Grm. Rhodankalium in ca. 150 Ccm. Wasser gelöst — dazu, ohne zu kühlen, 640 Grm. Brom tropfenweise hinzugefügt, wobei beträchtliche Mengen Bromwasserstoff, Blausäure, sowie auch von Brom selbst in Folge der starken Erwärmung entwichen — lieferten nur ca. 9,7 Grm. eines Pseudoschwefelcyanprodukts von hellgelber Farbe, während die entsprechenden Produkte nach A)—D) orangefarbig waren. Es gab nach Trocknen bei 110°—120°: 1,70 % H, 17,80 % C, 25,63 % N, 35,82 % S. Das wässrige Filtrat enthielt insgesammt 56,184 Grm. SO_3 und 5,4876 Grm. NH_3.

Bei nachfolgender Alkalibehandlung des ersten gelben Reaktionsprodukts entstanden nur minimale Mengen eigentlichen Farbstoffs.

F) Brom in unzureichender Menge (2 KSCN ~ Br).

97 Grm. Rhodankalium bei Anwendung von nur 40 Grm. Brom — im Uebrigen wie oben verfahren — ergaben 21 Grm. Pseudoschwefelcyanprodukt. Das Filtrat enthielt noch sehr viel Rhodanwasserstoff und insgesammt 4,776 Grm. SO_3, 0,17 Grm. NH_3, sowie eine 5,84 Grm. NaOH entsprechende Menge freier Säure.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht — und zwar zugleich in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen — hervor, dass die Einwirkung des Halogens auf Rhodansalzlösung nach verschiedenen Richtungen verläuft, dass das Lösungswasser an derselben mit betheiligt ist, dass sich aber auch die oxydirende Wirkung des Halogens, gekennzeichnet durch das Auftreten von Schwefelsäure, durch die saure Reaktion u. s. w., etwa der Gleichung:

[1]) P. Klason, dies. Journ. (1888) 38, 368.

$$KSCN + 8Br + 5H_2O = KHSO_4 + 8HBr + CONH$$

entsprechend, gleich von Anfang an mit einstellt.

Die Ausbeute an Pseudoschwefelcyanprodukt ist die günstigste, wenn etwa die doppelt äquivalente Menge Brom auf die Lösung des Rhodansalzes zur Einwirkung gebracht wird. Bei weiterer Steigerung des Halogenzusatzes wird ein Theil des Pseudoschwefelcyans wieder zerstört.

Die in Dingler's polyt. Journal Bd. 253, S. 130 angegebene Modification des ursprünglichen Verfahrens zur Darstellung von Pseudoschwefelcyan, nach welcher von vorn herein eine schwach angesäuerte Rhodanidlösung angewendet wird, erwies sich übrigens auch nicht vortheilhafter. Bei Anwendung von 100 Grm. Rhodankalium u. s. w. für den Einzelversuch betrug die Ausbeute an Pseudoschwefelcyan nach diesem geänderten Verfahren 42,5 bezw. 43,3 Grm.; es lieferte: 1,37 % H, 19,18 % C, 22,63 % N, 51,94 % S, 0,14 % Asche, 4,74 % O und gab an Schwefelkohlenstoff und darauf an Alkohol noch beträchtliche Mengen löslichen Antheils ab.

Das Gesammtfiltrat enthielt: 7,946 Grm. SO_3, 0,5884 Grm. NH_3, 0,3644 Grm. HCN.

Die Ausbeute an Farbstoff, nach zweimaliger Ausfällung als Natronsalz (wie oben) und Wiederfreimachen durch Salzsäure, betrug ca. 2 Grm. Derselbe ergab: 1,41 % H, 21,43 % C, 24,90 % N, 49,13 % S, 0,07 % Asche, 3,06 % O.

2. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf wässrige Rhodansalzlösungen dargestelltes Pseudoschwefelcyan und Umwandlung desselben in gelben Farbstoff.

Völckel[1]) beschreibt in der oben erwähnten Abhandlung aus dem Jahre 1842 ein mittelst Salpetersäure unter gleichzeitiger Erwärmung dargestelltes Produkt. Um auch einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse zu gewinnen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

[1]) Oben schon angeführt. Ann. Chem. (1842) 43, 95 u. flg.

A) Einwirkung der äquivalenten Menge rauchender Salpetersäure (1,54 spec. Gew.) auf Rhodansalz ($KSCN \sim HNO_3$).

Zu 97 Grm. Rhodankalium in concentrirter wässriger Lösung wurden aus einem Scheidetrichter tropfenweise, ohne zu kühlen, aber unter stetem Umrühren 63 Grm. Salpetersäure zugeführt. Ausbeute an Pseudoschwefelcyan (— welches übrigens keinen freien Schwefel enthielt —) 26 bis 30 Grm., an Farbstoff bei einmaliger Alkalibehandlung u. s. w. 2,3 bis 3 Grm.; nach weiterer Reinigung durch wiederholte Alkalibehandlung u. s. w. 1,0 bis 1,3 Grm. Aus dem alkalischen Filtrate vom Natronsalz des Farbstoffs schied Salzsäure wiederum einen den oben beschriebenen ähnlichen gelben Körper ab.

Pseudoschwefelcyanprodukt:	Farbstoff, wiederholt gereinigt:	Gelber Körper (aus dem alkalischen Filtrate des Natronsalzes vom Farbstoff ausgefällt):
H = 1,49	1,52	2,01 %
C = 20,08	21,29	17,96 „
N = 24,32	25,01	28,01 „
S = 49,47	49,23	45,67 „
Asche = 0,93	Spur	1,89 „.

B) Einwirkung der gleichen Gewichtsmenge rother rauchender Salpetersäure auf Rhodansalzlösungen ($2KSCN \sim$ ca. $3HNO_3$).

Aus 100 Grm. Rhodankalium und 100 Grm. Salpetersäure (— sonst ganz wie bei A) verfahren —) wurden erhalten 25 bis 30 Grm. Pseudoschwefelcyan, bei einmaliger Alkalibehandlung u. s. w. 2,5 bis 3,5 Grm. freier Farbstoff und 10,5 Grm. aus dem alkalischen Filtrate vom Natronsalz des Farbstoffs ausgefällter gelber Körper.

Aether nahm aus dem Filtrate dieses Pseudoschwefelcyanprodukts eine viel reichlichere Menge eines orangefarbigen undeutlich krystallisirten Produkts auf, als aus den entsprechenden Filtraten nach 1. A)—E). Das Filtrat einer aus 400 Grm. Rhodankalium dargestellten Menge Pseudoschwefelcyans ergab z. B. ca. 20 Grm. Aetherextract mit einem Gehalt von 1,72 % H, 19,83 % C, 23,42 % N und 55,50 % S.

Ein Theil desselben wurde mit absolutem Alkohol längere Zeit aufgekocht. Das aus der hierbei erhaltenen Lösung sich wieder abscheidende Produkt zeigte unter dem Mikroskope

neben einer undeutlich krystallisirten aber polarisirenden Substanz auch grössere nadelförmige, zum Theil gebogene Krystalle, die wiederum als Persulfocyansäure anzusprechen sein dürften, und erwies sich folgendermassen zusammengesetzt: 1,56 % H, 15,79 % C, 20,74 % N, 60,03 % S, Spur Asche.

Das in den oben angegebenen Mengen zunächst erhaltene Farbstoffprodukt erwies sich noch nicht frei von dem gelben Körper, und konnte bei Wiederholung des Reinigungsverfahrens nur ungefähr ein Drittel der ursprünglichen Menge an eigentlichem Farbstoff wiedererhalten werden. Die Analyse ergab:

Für ursprüngliches Pseudoschwefelcyanprodukt:	Für freien Farbstoff, mehrmals gereinigt:	Für gelben amorphen Körper (aus alkalischem Filtrat vom Natronsalz des Farbstoffs):
H = 1,43 %	H = 1,63 %	H = 1,45 %
C = 20,30 „	C = 20,99 „	C = 16,28 „
N = 24,13 „	N = 24,63 „	N = 23,13 „
Gebunden. S = 50,70 „	S = 49,32 „	Gebundener S = 40,20 „
Freier S = 0,30 „	Asche = Spur	Freier S = 9,92 „
Asche = 0,25 „		Asche = 3,69 „.

Aether nahm aus dem Filtrate von dem letzten amorphen gelben Körper geringe Mengen eines gelben krystallisirten Produktes auf (ca. 0,8 % des angewandten Rhodankaliums), der im Allgemeinen an Persulfocyansäure erinnerte und 59,79 % Schwefel enthielt.

Bei einem der mit den oben angegebenen Mengen durchgeführten Versuche wurde chemisch reine Salpetersäure (absolut frei von Schwefelsäure) zur Anwendung gebracht. Es fanden sich alsdann im Gesammtfiltrate von dem aus 100 Grm. Rhodankalium entstandenen Pseudoschwefelcyanprodukt 23,4 Gr. Schwefelsäure [SO_3] (entsprechend 7,02 % Schwefel), und wären somit 28,6 Grm. Rhodankalium von 100 Grm. insgesammt zur Oxydation gebracht worden. Es war auch viel Blausäure vorhanden.

C) 100 Grm. Rhodankalium und 130 Grm. rauchende Salpetersäure ($KSCN \sim 2HNO_3$) gaben im Uebrigen unter denselben Verhältnissen wie bei A) und B) ca. 27,0 Grm. orangefarbiges Pseudoschwefelcyan, 100 Grm. Rhodankalium und 160 Grm. Salpetersäure, dagegen nur ca. 9,5 Grm. desselben und zwar von fast rein gelber Farbe. Die alkalische Lösung des ersteren zeigte bei einem qualitativen Versuche ähnliche färbende Eigenschaften wie diejenige des entsprechenden Produktes 2B; die alkalische Lösung des letzteren färbte nur noch ganz schwach.

(Schluss folgt.)

Erklärung

von

J. Walther.

In diesem Journal Bd. **63**, 136 bringt J. Kondakow in einer Nachschrift zu seiner 3. Abhandlung „Ueber das anormale Verhalten der Polyhaloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge" einen Hinweis, wodurch er die von mir in diesem Journal **59**, 41 veröffentlichten Resultate in Bezug auf die „Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol" für sich in Anspruch nimmt, mit der Begründung, dass diese von mir erhaltenen Resultate zur Veröffentlichung gelangten, ohne Erwähnung dessen, dass die Bearbeitung des Themas mir von Kondakow vorgeschlagen und unter seiner Anleitung ausgeführt worden, ebenso auch, dass die Erklärung der erhaltenen Thatsachen von Kondakow herstammt, während ich selbige als die meinige angebe, und dass ausserdem diese Annahmen schon längst seitens Kondakow's im Druck erschienen waren.

Dem gegenüber sei nachstehender Sachverhalt hier wiedergegeben, dessen Bekanntwerden, der Wahrheit entsprechend, nur in meinem Interesse liegen kann. Thatsache ist, dass mir von Kondakow die Zerlegung des Isoamylalkohols durch Chlorzink als Dissertationsthema in Vorschlag gebracht worden. Die Zerlegung hatte ich nach der von Kondakow gegebenen Anleitung unter constanten Bedingungen auszuführen (im Oelbade bei 180°—190°), um weiterhin die erhaltenen Homologen des Amylens und Pentans (mit höherem Kohlenstoffgehalte) einer eingehenden Charakteristik zu unterwerfen. Nach Ansammlung grösserer Materialmengen war ich angewiesen, eine Isolirung der Produkte durch fractionirte Destillation, hiernach Bearbeitung mit Jodwasserstoff (!) und feuchtem Silberoxyd und wiederum Fractioniren durchzuführen. Die nach dieser Anleitung Kondakow's rein und unverändert (!) erhaltbaren einzelnen Produkte sollten zum Aufschluss über die bei der Einwirkung des Chlorzinks stattfindenden Iso- und Polymerisationen dienen.

Hier möge das von Hrn. Kondakow angerufene Urtheil der Fachgenossen entscheiden, wie weit die von mir veröffentlichten Resultate im Zusammenhange mit der oben wiedergegebenen Anleitung K.'s stehen.

Wenn Kondakow nunmehr nach mehreren Jahren zu seiner an dieser Stelle nicht näher zu charakterisirenden Darstellung gekommen, so seien ihm seine damaligen eigenen, in Gegenwart von Zeugen ausgesprochenen Worte, mit denen er meine in der Veröffentlichung in Betracht kommenden Resultate zurückwies, in Erinnerung gebracht: „Sie haben einen Weg befolgt, der mit meiner (also K.'s) Anleitung nichts zu thun hat, ich kann demnach auch Ihre Resultate nicht anerkennen!"

Bezüglich der Behauptung K.'s, wonach die Erklärung der von mir erhaltenen Thatsachen von ihm herstamme und schon längst im Drucke erschienen, sei auf meine Veröffentlichung nebst Litteraturangaben verwiesen, um danach die Frage zu beantworten, ob Kondakow hier im Stande gewesen ist, eine ihm zukommende und seinerseits schon im Drucke erschienene Annahme oder Erklärung ohne meinen Hinweis darauf zu finden. Herr Kondakow übersieht hier, dass mir eine Anführung seiner Annahmen schon insofern unerlässlich war, als selbige durch meine Resultate mehrfach widerlegt wurden! Auch in diesen Punkten muss ich also voraussetzen, dass der seit meiner Veröffentlichung verstrichene Zeitraum seinen Einfluss auf Hrn. Kondakow ausgeübt hat.

St. Petersburg, April 1901.

Reduction des Indigos in einem wasserfreien Medium;

von

Arthur Binz.

Löst man 1 Theil Indigo in 50 Theilen siedendem Naphthalin und fügt etwa 5 Theile Zinkstaub hinzu, so geht die anfangs tief violettblaue Farbe in Grün über, sobald die Naphthalindämpfe die Luft aus dem Gefässe verdrängt haben. Zweckmässig leitet man Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure in den Reactionskolben. Indessen genügt auch Fernhalten der Luft durch Aufsetzen eines engen Steigrohres. Wenige Minuten nach Beginn des Kochens ist die Farbe der Lösung smaragdgrün und ändert sich dann durch weiteres, selbst vielstündiges Erhitzen bei Ausschluss von Luft nicht mehr, wird aber durch Zutritt von Luft allmählich wieder blau; schneller findet dies durch Eingiessen der geschmolzenen Masse in Alkohol statt. Der Farbstoff ist also offenbar in ein grünes Reductionsprodukt verwandelt worden, das an der Luft oder durch den im Alkohol gelösten Sauerstoff wieder zu Indigblau wird.

Wie ich vor einiger Zeit mittheilen konnte[1]), gelingt es, Indigo elektrolytisch zu reduciren, wenn man ihn in einer Lösung von Zinkoxydnatrium suspendirt und an der Kathode Zink abscheidet. In beschränktem Maasse findet auch im Anodenraum Reduction statt, falls die Anode aus Zink besteht; dagegen ist elektrolytisch aus Natronlauge entwickelter Wasserstoff nur von sehr geringer Wirkung, wie bereits Goppelsroeder feststellte.[2]) Es liegt also einer jener merkwürdigen Fälle vor, wo das Metall eine besondere Rolle spielt. Da Wasser zugegen ist, so ist es schwer, sie einwandsfrei zu

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 103 (1898); A. Binz u. A. Hagenbach, das. 6, 261 (1899).

[2]) Darstellung d. Farbstoffe mit Hilfe der Elektrolyse. Seite 74 u. 76. Reichenberg bei Gebr. Stiepel, 1885.

erklären; A. Hagenbach[1]) hat die vielfachen Möglichkeiten kritisch zusammengestellt, die bei der Deutung derartiger Reductionsvorgänge in Betracht kommen.

Als den Thatsachen, meiner Ansicht nach, am besten entsprechend, habe ich die Annahme vertreten[2]) und später in Gemeinschaft mit Hrn. Hagenbach und beim Studium der technischen Indigoküpe mit Hrn. Rung[3]) des näheren erörtert, dass bei der elektrolytischen Indigoreduction Zink sich unmittelbar an Indigblau addiren kann. Die weitere Prüfung dieser Annahme führt zu der Frage: Ist es möglich, Indigo in einem Medium durch Zink zu reduciren, aus welchem das Metall keinen Wasserstoff abspalten kann? Und ferner: Falls derartige Versuchsbedingungen sich finden lassen, wird dann dem Indigo durch das Zink Sauerstoff entzogen, oder ist eine Addition beider zu Indigweisszink möglich?

Die eingangs beschriebene Beobachtung der Einwirkung von Zinkstaub auf Indigo in siedendem Naphthalin schien zur Bearbeitung dieser Fragen geeignet. Um zunächst festzustellen, ob die Reaction wirklich bei Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit verläuft, wurden vergleichende Versuche mit gewöhnlichem lufttrockenem, also Feuchtigkeit enthaltendem, und mit sorgfältig getrocknetem Zinkstaube angestellt. In allen Fällen kam Indigo rein B. A. S. F. zur Verwendung und durch Destillation gereinigtes Naphthalin. Das Erwärmen geschah im Oelbade bei 230°. Als Reactionsgefäss dienten kleine Glaskolben mit Steigrohr. Es zeigte sich, dass es für den Reactionsverlauf gleichgültig ist, ob das Steigrohr mit einem Glasschliff oder mit einem Korkstopfen aufgesetzt wird. Die Korksubstanz spielt also keine Rolle.

1 Grm. Indigo wurde mit 50 Grm. Naphthalin erhitzt. Bei Zugabe von 5 Grm. lufttrocknem Zinkstaub trat fast sofortige Reduction ein, nachdem durch Aufsetzen des Steigrohres das Andringen der Luft behindert worden war. Der Zinkstaub gab beim Erhitzen für sich im Verbrennungsrohr

---

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1900, S. 428; vgl. auch A. L. Voege, Journ. phys. Chemistry 1899, S. 577 und E. Müller, Zeitschr. anorg. Chem. 26, 1 (1901).

[2]) A. a. O.

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 493.

unter Hindurchleiten von trockenem Stickstoff[1]) Wasserstoff ab[2]), war also feucht. Der Wasserstoff wurde durch Auffangen und Verpuffen im Eudiometer nachgewiesen.

Eine Probe desselben Zinkstaubes wurde zur Entfernung der mechanisch anhaftenden Feuchtigkeit in dünner Schicht ausgebreitet 18 Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Beim Glühen im Stickstoffstrom wurde diesmal kein Wasserstoff entwickelt. Die Zugabe des Zinkstaubes erfolgte, nachdem durch längeres Kochen der Naphtalin-Indigo-Lösung alle Feuchtigkeit aus ihr ausgetrieben war. Das sodann rasch aufgesetzte Steigrohr war an seinem oberen Ende umgebogen und mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die Wirkung des Zinkstaubes auf den Indigo war genau dieselbe wie bei dem ersten Versuche.

Zur Entfernung des chemisch im Zinkstaub gebundenen Wassers wurden 10 Grm. im Verbrennungsrohr unter Hindurchleiten von trockenem Stickstoff eine Stunde lang geglüht.[3]) Zugleich wurde 1 Grm. Indigo mit 50 Grm. Naphthalin gekocht, unter Einleiten von trockenem Stickstoff in das Reactionsgefäss, so dass alle Feuchtigkeit ausgetrieben wurde. Nach Erstarren der Masse im Stickstoffstrom, der durch ein Chlorcalciumrohr austrat, wurden 5 Grm. des entwässerten Zinkstaubes zugegeben, worauf wiederum im Stickstoffstrom erhitzt wurde. Die Reduction trat gerade so rasch ein, wie bei den früheren Versuchen.

Es zeigt sich also, dass etwaiges, dem Zinkstaub anhaftendes Wasser zur Erzielung der Reductionswirkung beim

---

[1]) Bereitet nach Tichborne (s. L. Braun, Zeitschr. phys. Chem. 33, 725, 1900). Hier wie bei den folgenden Versuchen wurde der Stickstoff durch ein Lunge'sches, mit Pyrogallollösung gefülltes Kugelrohr geleitet.

[2]) Vgl. Graebe u. Liebermann, Ann. Chem. Suppl. 7, 288 (1870).

[3]) Bei starkem Glühen können sich Spuren von Zinkstickstoff bilden (Briegleb u. Geuther, Ann. Chem. 123, 237). In diesem Falle dagegen war kaum eine Abnahme im Gehalt an metallischem Zink bemerkbar. Nach Gattermann (Praxis d. organ. Chemikers 1898, 320) analysirt gaben: vor dem Glühen im Stickstoffstrom 0,1352 Grm. Zinkstaub 43,1 Ccm. Wasserstoff bei 16,5° und 757,5 Mm., entsprechend 85,67 % Metall, nach dem Glühen im Stickstoffstrom 0,0633 Grm. Zinkstaub 19,8 Ccm. bei 14,5° und 757,5 Mm., entsprechend 84,81 %.

Indigo nicht nothwendig ist, während das bei anderen Reactionen der Fall zu sein scheint, z. B. bei der Ueberführung von Anthrachinon in Anthracen.

Es war noch zu erwägen, ob nicht das Zink, ähnlich wie die Alkalimetalle es thun, auf Naphthalin einwirke und dadurch eine den Indigo vielleicht reducirende Substanz schaffe. Um das zu prüfen, wurden 5 Grm. Zinkstaub $^1/_2$ Stunde lang mit Naphthalin bei 230° gekocht. Nach dem Erstarren der Masse unter Verbindung des Steigrohres mit dem Leuchtgas wurde in warmem Xylol gelöst und durch oftmaliges Auswaschen und Decantiren das Naphthalin entfernt. Das Xylol wurde im Vacuum abgesaugt. 0,1267 Grm. des Zinkstaubes gaben 40,9 Ccm. Wasserstoff bei 16,5° und 750 Mm., entsprechend 85,75 % met. Zink, also gerade soviel, wie vor dem Kochen mit Naphthalin (s. Anm. 3 vor. Seite). Demgemäss findet eine Einwirkung des Zinkes auf das Naphthalin nicht statt.

Trockenes Zinkamalgam reducirt Indigo ebenso wie Zinkstaub, nur bedeutend langsamer, offenbar weil Amalgam eine im Verhältniss viel kleinere Oberfläche hat.

5 Grm. reines, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Quecksilber und 1,5 Grm. bei 110° getrockneter Indigo wurden zwei Stunden lang in 75 Grm. Naphthalin bei dessen Siedepunkt erhitzt, unter Einleiten von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in das Reactionsgefäss. Wie zu erwarten, änderte die Lösung während des Kochens ihre Farbe nicht. Nach dem Erkalten der Masse im Stickstoffstrom wurden 5 Grm. reinstes Merck'sches Stangenzink mit einer Stahlfeile so zerrieben, dass die Spähne[1]) durch einen auf dem Steigrohr befindlichen Trichter in das mit trockenem Stickstoff gefüllte Reactionsgefäss fielen. Es wurde nun wiederum im Stickstoffstrom erhitzt, wobei das Zink sich amalgamirte. Nach zwei Stunden verfärbte die Lösung sich sichtlich, das Blau verschwand in der Folge vollkommen und machte einem lebhaften Smaragdgrün Platz, welches das Ende der Reduction anzeigt.

Um das aus dem Indigo entstandene Reductionsprodukt zu isoliren, wurde das mit Zinkamalgam erhaltene Reactions-

[1]) Die so erhaltene Zinkfeile ist rein und fast ganz frei von Eisen (s. Böckmann, Untersuchungsmethoden 1893, S. 912). Indigo wurde von dieser Zinkfeile ohne Quecksilber nicht sichtlich reducirt, wahrscheinlich verhindert die krystallinische Structur des Metalles seine Einwirkung.

gemisch im Leuchtgasstrom abgekühlt. Nach vollkommenem Erstarren der Masse wurde der Kolben zerschlagen und der Inhalt vom Glase losgebrochen, was keine Schwierigkeit verursacht, da das Naphthalin nicht anhaftet. Die Masse wurde gepulvert und in einer Soxhlet'schen Hülse mit Naphthalin extrahirt.[1]) Zu dem Zwecke wurde die Hülse am Rande mit Draht durchzogen und letzterer um eine Einbuchtung des Glasrohres geschlungen. Das Rohr wurde mittelst eines Korkes auf ein cylindrisches Extractionsgefäss gesetzt, so dass die Hülse senkrecht hineinhing. Das Gefäss enthielt 150 Grm. reines Naphthalin, welches bei kräftigem Erhitzen im Luftbade aus dem Steigrohr zurückfloss und dabei die Hülse durchströmte. Durch eine zweite im Stopfen befindliche Röhre wurde Stickstoff eingeleitet, der durch das Steigrohr und von da unter Wasser austrat, so dass eine Oxydation der Indigoleukoverbindung nicht möglich war.

Das Naphthalin floss bei beginnender Extraction tief smaragdgrün ab, wurde sehr langsam blässer und war erst nach $8^1/_2$ Stunden farblos. Die Extraction schien beendet, und die Flamme, ebenso der Stickstoffstrom wurden abgestellt.

Da zeigte sich die unerwartete Erscheinung, dass beim Eindringen der Luft der noch an der Hülse hängende wasserklare Tropfen zuerst grün, dann tief blau wurde. Die Hülse enthielt also offenbar eine in Naphthalin langsam lösliche Indigoleukoverbindung. Um sie getrennt von dem bisher Durchgegangenen aufzufangen, wurde das Extractionsgefäss entleert und mit frischem Naphthalin beschickt. Bei der darauf folgenden Extraction im Stickstoffstrom lief das Naphthalin vollkommen farblos ab, die Anwesenheit der Indigoleukoverbindung verrieth sich nur dadurch, dass die durchgehenden Tropfen im auffallenden Lichte kaum merkbar grün schimmerten und dass sie bei Zutritt von Sauerstoff sofort blau wurden. Erst nach 50stündigem Extrahiren hörte diese Erscheinung auf, das Naphthalin bläute sich an der Luft nicht mehr, und die Extraction war jetzt wirklich beendet.

Das hindurchgegangene Naphthalin wurde in Aether gelöst

[1]) S. die Methode der Indigoanalyse von Schneider. Zeitschr. anal. Chem. 1895, 34, 347, und Clauser, Oesterr. Chem. Ztg. 1899, 20.

und filtrirt. Im Rückstand verblieb ein schweres grünes Pulver, offenbar das gesuchte Umwandlungsprodukt des Indigos. War dasselbe wirklich eine Indigoleukoverbindung, so konnte es voraussichtlich ebenso wie Indigo in heissem Eisessig löslich sein und dabei durch die Einwirkung der Luft in Indigblau übergehen. Das war in der That der Fall. Bei der Extraction des Rückstandes und des Filters mit Eisessig im Soxhlet'schen Apparat lief das Lösungsmittel Anfangs tief dunkel ab, wurde nach einigen Minuten grün, dann unter sichtlicher Einwirkung des Luftsauerstoffs blau und blieb so während der Extraction, die zwei Tage in Anspruch nahm. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt, wie bei der Indigoanalyse üblich.[1]) In dem Aether fanden sich rothbraune Zerstörungsprodukte des Indigos gelöst und der Indigo in Form kleiner Krystalle suspendirt. Sie wurden auf einem Filter von bekanntem Gewicht gesammelt und wogen 0,0902 Grm. So gut es mit dieser kleinen Menge ging, wurde nach der Methode B. A. S. F.[2]) durch Sulfuriren und Hydrosulfititration der Gehalt an reinem Indigblau bestimmt. Er ergab sich zu 72%.

Aus der unter dem Aether befindlichen essigsauren Schicht fiel auf Zusatz von Natriumcarbonat ein weisser Niederschlag von Zinkcarbonat aus, der 0,0261 Grm. Zinkoxyd lieferte. Dagegen war Quecksilber, welches aus dem Amalgam hätte stammen können, nicht nachzuweisen, auch nicht auf dem mit Eisessig extrahirten Filter, welches behufs Prüfung auf Metalle mitsammt dem unteren Theil der Extractionshülse mit rauchender Salpetersäure und Salzsäure zerstört wurde.

Qualitativ genau dieselben Resultate wie der soeben beschriebene Versuch ergab ein anderer, bei welchem 1 Grm. Indigo mit im Vacuum getrocknetem Zinkstaub reducirt worden war. $4^1/_2$ Stunden nach Beginn der Naphthalinextraction waren die abfliessenden Tropfen bei Luftabschluss farblos, bläuten sich aber an der Luft. Die durchgegangene grüne Masse wurde wie oben analysirt.

---

[1]) S. die Indigobrochüre der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Ludwigshafen 1900, S. 34.

[2]) A. a. O. S. 26.

Resultat: 0,1450 Grm. Indigo, 0,0230 Grm. Zinkoxyd. Bei weiterer 12 stündiger Extraction mit frischem Naphthalin ergaben sich 0,0502 Grm. Indigo [1]) und 0,0848 Grm. Zinkoxyd,

Die tiefgrüne Farbe, welche das Naphthalin während der ursprünglichen Reaction und während des ersten Theiles der Extraction zeigt, könnte man darauf zurückführen, dass sich eine Mischfarbe bildet von unverändertem Indigblau und einem vielleicht gelben Zerstörungsprodukte desselben. Gegen diese Annahme spricht die ausserordentlich rasche Veränderung, welche die Farbe der Naphthalin-Indigolösung bei Zugabe des Zinkstaubes erleidet. Der Farbstoff wird offenbar vollkommen umgesetzt und das Grün scheint dem dabei entstehenden Produkt eigenthümlich zu sein. Bei der Extraction nimmt die Concentration der Substanz in dem durchfliessenden Lösungsmittel allmählich ab, bis dieses farblos erscheint und nur noch einen schwachen Grünschimmer im auffallenden Lichte zeigt. Selbstverständlich enthält die Hülse dann keine Spur von unverändertem Indigblau mehr, dieses würde sich sofort durch die Farbe verrathen. Dass aber noch beträchtliche Mengen einer Indigoleukoverbindung zugegen sind, äussert sich nicht nur in der Blaufärbung des Naphthalins durch Luftzutritt, sondern noch deutlicher, wenn man die Extraction unterbricht, die Hülse im Stickstoffstrom erkalten lässt und sie dann mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade erwärmt. Sobald das dem Hülseninhalte anhaftende Naphthalin schmilzt, zeigt sich kräftige Küpenbildung, deren Gehalt durch Abheben der klaren Lösung vom Bodensatz, Oxydation und Wägen des ausgeschiedenen Indigos festgestellt werden kann. In einem Falle wurden auf diese Weise 0,3468 Grm. Indigo erhalten von 1 Grm. mit Zinkstaub reducirtem und nach vorausgegangener Extraction mit Naphthalin bis zur Farblosigkeit im Stickstoffstrom. Die Titration ergab 87,9 % reines Indigotin.

Man erhält bei einem solchen Versuch auch mit kalter Natronlauge eine Küpe, falls man vorher den Hülseninhalt durch Waschen mit Aether vom Naphthalin befreit.

---

[1]) Diese Resultate wurden bei den ersten orientirenden Versuchen gewonnen, bei denen der Reingehalt des regenerirten Indigos nicht bestimmt wurde. Indessen dürfte das Ergebniss der oben mitgetheilten Hydrosulfittitration auch für diese Versuche annähernde Gültigkeit haben.

Das einzige bis jetzt bekannte Reductionsprodukt des Indigblaus ist das Indigweiss, und es frug sich, ob dieses etwa der mit Naphthalin extrahirbare Körper sei. Eine überraschende Beobachtung gestattete den sicheren Nachweis, dass das nicht der Fall ist. Trockenes Indigweiss[1]) in siedendes Naphthalin eingetragen ertheilt diesem nämlich eine prachtvoll rothe Farbe. Sie zeigt sich auch, wenn man Indigweiss mit Naphthalin extrahirt, wobei es gleichgültig ist, ob die umgebende Atmosphäre aus Sauerstoff oder Stickstoff besteht. Indigblau wird nicht regenerirt. Die Extraction geht im Vergleich zu den oben beschriebenen Versuchen rasch von Statten, 1,2 Grm. Indigweiss wurden in vier Stunden in Gestalt der rothen Substanz extrahirt. Das hindurchgegangene Naphthalin erscheint in geschmolzenem Zustande fuchsinroth. Löst man die erstarrte Masse in Aether, so nimmt dieser die gleiche Farbe an.[2]) Mit Alkali entsteht keine Küpe. Alle diese Erscheinungen sind durchaus verschieden von denen, die man bei

---

[1]) Dieses bisher in trocknem Zustande sehr schwer darstellbare Präparat erhält man auf einfache Weise folgendermaassen. Indigweiss wird aus der Küpe mit Säure ausgefällt und unter tropfenweiser Zugabe von Benzaldehyd geschüttelt. Nach einigen Minuten haben sich Indigweiss und Benzaldehyd zu einer schön grünen Substanz vereinigt, die sich ohne Veränderung filtriren und auf dem Thonteller trocknen lässt. Es hinterbleiben Aggregate von sehr kleinen, gelblich grünen Krystallen, die sich einige Zeit an der Luft halten. Die Untersuchung, über deren Einzelheiten später berichtet werden soll, hat ergeben, dass wahrscheinlich eine additionelle Verbindung von Benzaldehyd und Indigweiss vorliegt. Dieselbe verliert den Benzaldehyd beim Waschen mit Petroläther. Extrahirt man mit diesem Lösungsmittel im Soxhlet'schen Apparat, so bleibt in der Hülse Indigweiss zurück. Es lässt sich bequem auf dem Thonteller vom Petroläther befreien und wird so als staubtrockenes, nur langsam an der Luft sich bläuendes Pulver erhalten. Es enthält wechselnde Mengen von Verunreinigungen und im Durchschnitt 80 % Indigweiss.

Das oben beschriebene eigenthümliche Verhalten von Indigweiss in siedendem Naphthalin wurde in gleicher Weise bei einem Präparat beobachtet, welches aus Indigweisspaste B. A. S. F. durch Trocknen im Leuchtgasstrom dargestellt worden war.

[2]) Offenbar ist derselbe Körper entstanden, den Binz und Rung bei der Extraction von Küpenschlamm beobachteten (s. Färberzeitung XII, Heft 6, 1901).

der Extraction des mit Zink in Naphthalin reducirten Indigos beobachtet. Dabei entsteht also kein Indigweiss.

Es wurde oben gezeigt, dass zugleich mit der Indigoleukoverbindung ein zinkhaltiges Produkt vom Naphthalin ausgezogen wird. Da nun jene Verbindung mit Indigweiss nicht identisch ist, so ergiebt sich als einfachste Erklärung der in Rede stehenden Reaction, dass sich Indigweisszink gebildet hat. Allerdings kann auch Zinkhydroxyd als solches von siedendem Naphthalin in geringem Maasse aufgenommen werden[1]), das genannte analytische Ergebniss der Naphthalinextraction würde also an und für sich noch nicht beweisen, dass die Indigoleukoverbindung chemisch an Zink gebunden ist. Wohl aber wird dieser Schluss gerechtfertigt, wenn man Indigweisszink darstellt und sein Verhalten gegen siedendes Naphthalin mit den oben mitgetheilten Versuchsergebnissen vergleicht.

Indigweisszink entsteht als amorpher weisser Niederschlag, wenn man eine Lösung von Indigweisscalcium mit der Lösung von Chlorzink oder Zinkacetat versetzt. Auf diese Weise gewann Berzelius die Verbindungen des Indigweiss mit Schwermetallen,[2]) ohne sie indessen näher zu untersuchen. Wendet man die Methode zur Darstellung von krystallisirtem Indigweiss[3]) an, so gelingt es, auch das Indigweisszink krystallinisch zu erhalten. Zu dem Zwecke wurden 50 Ccm. einer 1 procent. Kalkküpe zu 2 Liter ausgekochtem, heftig siedendem Wasser gegeben, die 2 Grm. Chlorzink enthielten. Das Indigweisszink schied sich rasch in Form stark glänzender Blättchen aus.[4]) Es gelang bisher nicht, sie ohne beträchtliche Oxydation zu isoliren, dagegen ist das in amorphem Zustande ausgefällte

---

[1]) Dies wurde folgendermaassen festgestellt. Krystallinisches Indigweisszink (s. u.) wurde durch wiederholtes Anfeuchten und Trocknen bei 100° in Indigblau und Zinkhydroxyd gespalten. Letzteres wird auf diese Weise im Zustande feinster Vertheilung ausgeschieden und geht bei der Naphthalinextraction in analytisch nachweisbaren Mengen neben dem Indigo in Lösung.

[2]) Vgl. Gerhardt, Lehrb. d. Chemie. Leipzig 1855. III. 560.

[3]) A. Binz u. F. Rung, Zeitschr. angew. Chem. 1900, Heft 17.

[4]) Es bedarf noch der Untersuchung, inwieweit das so abgeschiedene Salz hydrolytisch zerfallen ist.

Salz[1]) beständiger, da es sich beim Abnutschen und Auswaschen mit einer Indigohaut umzieht, die das darunter Liegende schützt. Beim Auswaschen findet merklicher hydrolytischer Zerfall statt, die Analyse giebt daher stets weniger Zink, als sich für ein Salz der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2Zn$ berechnet.

Um festzustellen, ob Indigweisszink in siedendem Naphthalin löslich sei, wurde der amorphe ausgewaschene Niederschlag in einem Stickstoffstrom bei 110° getrocknet und dann wie angegeben im Stickstoffstrom mit Naphthalin extrahirt. Da ein Theil der Substanz durch Oxydation in Indigblau und Zinkhydroxyd zerfallen war, so lief das Naphthalin zuerst längere Zeit blau ab. Nach 6 Stunden war es farblos mit schwachem grünlichem Schimmer im auffallenden Lichte. Bei Luftzutritt zeigte sich ganz die erwartete Erscheinung, dass die aus der Hülse kommende Flüssigkeit blau wurde. Um das von nun

---

[1]) Die Analysen von drei verschiedenen Fällungen einer Zinkkalkküpe mit Zinkacetatlösung ergaben:

	I.	II.	III.
Indigo:	1,0570 Grm.	1,1295 Grm.	1,1300 Grm.
Zinkoxyd:	0,2622 „	0,2640 „	0,2910 „.

Die Analyse geschah durch Zersetzen der mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschläge mit warmer Natronlauge, Oxydation, Ansäuern und Filtriren. Die Zerlegung mit Alkali findet nur langsam statt, das Salz löst sich nicht so rasch wie Indigweiss. Der nach der Filtration im Rückstand bleibende Indigo ist stets zinkhaltig. (Vgl. Binz und Rung, Zeitschr. angew. Chem. 1899, Heft 21.) Die Zahlen geben daher das Gewicht des Indigblaus um ungefähr 1 % zu hoch, das des Zinkoxydes um das entsprechende zu niedrig. Es wurde das bei Analyse I und III festgestellt. Indigorückstand I zeigte titrirt einen Gehalt von 99 % reinem Indigotin, in Rückstand III wurde nach dem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure 0,0148 Grm. Zinkoxyd gefunden. Bringt man die daraus sich ergebenden Correctionen an, so bleibt der Zinkgehalt immer noch hinter dem zurück, der sich für neutrales Indigweisszink berechnet.

Fällung I wurde so analysirt, dass zugleich der Oxydationsgrad des ausgewaschenen Niederschlages festgestellt werden konnte. Die Masse wurde mit 2 Grm. Aetznatron in 100 Ccm. erwärmt. 50 Ccm. klare Küpe enthielten 0,4305 Grm. Indigo und 0,043 Grm. Zinkoxyd. In den übrigen 50 Ccm., in denen sich Küpenlösung gemischt mit dem oxydirten Salz befand, waren 0,6265 Grm. Indigo und 0,2192 Grm. Zinkoxyd. Daraus berechnet sich der Gehalt des Niederschlages an unoxydirtem Indigweisszink zu 81,4 %.

an Extrahirte getrennt von dem zuerst durchgegangenen Indigblau aufzufangen, wurde der Extractionskolben mit frischem Naphthalin beschickt und die Operation im Stickstoffstrom $3^1/_2$ Tage fortgesetzt. Erst nach dieser langen Zeit — gerade so wie bei den oben beschriebenen Versuchen — war die Extraction beendet. Die Analyse des Hindurchgegangenen wurde auf die schon mitgetheilte Art ausgeführt und ergab 0,1035 Grm. Indigo und 0,0150 Grm. Zinkoxyd, daneben in Aether lösliche Zerstörungsprodukte des Indigos.

Indigweisszink wurde noch auf eine andere Art dargestellt, nämlich durch Eintragen von trockenem Indigweiss und Zinkoxyd in siedendes Naphthalin. Letzteres färbt sich dabei röthlichbraun, vielleicht desshalb, weil das Indigweiss zum Theil in die oben erwähnte rothe Substanz verwandelt wird. Bei der Naphthalinextraction und nachfolgender Analyse wurden wiederum alle schon beschriebenen charakteristischen Erscheinungen beobachtet: farbloses Ablaufen des Naphthalins im Stickstoffstrom, Bläuung an der Luft, Zink neben Indigo im hindurchgegangenen Lösungsmittel.

Bei der Wiederholung des Versuches mit 2 Grm. reinem Zinkhydroxyd und 0,5 Grm. trockenem Indigweiss blieb die Braunfärbung des Naphthalins aus, es schien eine vollkommene Absättigung des Indigweiss stattzufinden. Das Naphthalin färbte sich grün, ebenso das Zinkhydroxyd am Boden des Gefässes. Die Grünfärbung scheint demnach dem Indigweisszink, wenn es in siedendem Naphthalin entstanden ist, eigenthümlich zu sein[1]), und umgekehrt ergiebt sich hieraus, dass auf die Bildung von Indigweisszink die grüne Farbe zurückzuführen ist, die bei der Kochung von Indigo mit Zink in Naphthalin auftritt. Es wird hierdurch verständlich, warum die Grünfärbung auch bei stundenlang fortgesetztem Kochen nicht verschwindet. Die Reaction hat eben mit Entstehen des grünen Indigweisszinks ihr Ende erreicht.

---

[1]) Reductionsprodukte von Farbstoffen sind im Allgemeinen farblos, und es könnte auffallen, dass Indigweisszink in diesem Zustande grün ist. Das ist indessen nicht wunderbar, denn auch das Indigweiss kann stark gefärbt erscheinen, obgleich es weiss aus der Küpe ausgefällt wird: bekanntlich ist es in alkoholischer, ätherischer und wässerig-alkalischer Lösung intensiv gelb.

Bemerkenswerth ist es, dass auch in der Zinkstaubküpe ebenso wie in der elektrolytischen Küpe die Reduction stets mit einer Grünfärbung des Zinks beginnt.

Die Vergleichung der Eigenschaften des Indigweisszinks mit den Erscheinungen, welche die Reduction von Indigo durch Zink in Naphthalin bietet, bestätigt also die Annahme, dass sich bei jener Reaction Indigweisszink bildet.

Es frägt sich weiter: ist Indigweisszink das einzige oder wenigstens das hauptsächliche Produkt der Reaction? Die Intensität und die Reinheit der Grünfärbung scheint darauf hinzuweisen, die analytischen Daten dagegen deuten auf das Gegentheil. Denn bei der Analyse des mit Naphthalin Extrahirten wurde stets nur ein sehr geringer Theil des mit Zink reducirten Indigos als Leukoprodukt wiedergewonnen, und die Zinkmenge betrug stets mehr, als der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2Zn$ entspricht. Ferner wurden Zerfallprodukte des Indigos gefunden. Das alles könnte den Schluss nahelegen, dass dem Indigo durch das Zink Sauerstoff entzogen worden ist.

Indessen ergiebt sich doch ein wesentlich anderes Bild des Reactionsverlaufes, wenn man nach der Reduction nicht mit Naphthalin extrahirt, sondern das Produkt der Naphthalinschmelze auf die nachstehend beschriebenen Arten zur Untersuchung bringt.

0,424 Grm. Indigo wurden mit 3,2 Grm. Zinkstaub in 27 Grm. Naphthalin 4 Minuten lang im Oelbade bei 230° erhitzt. Die smaragdgrüne Masse wurde durch Wasserdampf vom Naphthalin befreit. Das übrig gebliebene gab mit verdünnter Natronlauge erwärmt sofort eine Küpe, die nach erfolgtem Absitzen alles Ungelösten decantirt wurde. Diese Behandlung wurde viermal wiederholt, bis dem Zinkschlamm aller Farbstoff entzogen war. Die so erhaltenen Küpenlösungen gaben bei der Oxydation und Filtration 0,2494 Grm. Indigo.

Es ist wahrscheinlich, dass bei diesem Versuch während der Wasserdampfdestillation ein grosser Theil des Indigweisszinks zerstört wurde, indem es zunächst hydrolytisch zerfiel und das dabei in Lösung gehende[1]) Indigweiss mit dem Zink-

[1]) Die Angabe der Lehr- und Handbücher, dass Indigweiss in Wasser unlöslich ist, bedarf einer Berichtigung. Bringt man Indigweiss-

staub in Reaction trat.[1]) Besser gelingt die Regeneration des Indigblaus, wenn man vorher das Naphthalin durch Extraction mit Alkohol oder Aether entfernt. Zu dem Zwecke lässt man nach der Kochung mit Zinkstaub die Masse im Leuchtgasstrom erkalten, zerschlägt den Kolben und behandelt den feingepulverten Inhalt im Soxhlet'schen Apparat, über dessen oberes Ende man einen Strom von Leuchtgas streichen lässt. Dabei geht das Naphthalin in Lösung; dagegen wird kaum eine Spur einer Indigweissverbindung extrahirt, falls der Alkohol oder der Aether absolut trocken sind. Die in der Hülse zurückgebliebene Masse giebt mit Natronlauge sofort eine starke Küpe, die auf Zusatz von Säure Indigweiss abscheidet.

Anders, wenn die Extractionsflüssigkeiten Wasser enthalten. Es geht dann reichlich Indigweiss in Lösung, das offenbar durch hydrolytische Spaltung des Indigweisszinks entstanden ist. Die Operation wird beschleunigt, wenn man durch den Kühler Kohlensäure einleitet. Auf diese Weise wurden durch eintägige Extraction mit 95procent. Alkohol aus 2 Grm. mit Zink reducirtem Indigo 1,2 Grm. als Indigweiss wiedergewonnen. Ausserdem ging etwas Zink in Lösung, welches 0,014 Grm. Zinkoxyd gab. Die Gesammtmenge des Indigos kann man nicht als Indigweiss wiedergewinnen, da durch die Verschlüsse des Extractionsapparates, selbst wenn Kolben und Kühler eingeschliffen sind, genügend Luft eindringt, um einen Theil der Substanz in der Hülse zu oxydiren. Es bleibt Indigo in Form eines ausserordentlich feinen Pulvers in ihr zurück.

Besser als durch Extraction mit Alkohol oder Aether gelingt die Zersetzung der Indigweisszink enthaltenden Masse, wenn man zuerst das Naphthalin im Soxhlet'schen Apparat mit trockenem Aether vollkommen auszieht und dann den Rückstand mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt.

1,10 Grm. Indigo wurden mit 5 Grm. Zinkstaub in Naphthalin gekocht. Die Grünfärbung trat wenige Minuten nach Aufsetzen des Steigrohres ein. Bei weiterem halbstündigen Erhitzen zeigte sich keine Aenderung der Farbe. Nach erfolgter Aether-

paste B. A. S. F. in sauerstofffreies, siedendes Wasser, so löst sich das Indigweiss sichtlich mit gelber Farbe.

[1]) Vgl. die Erscheinung der „Ueberreduction", Binz u. Rung, Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 490, 518.

extraction wurde der Hülsenrückstand in einem cylindrischen Gefäss mit 100 Ccm. 5procent. Natronlauge einige Minuten lang im siedenden Wasserbade erwärmt und dann 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Küpe gab nach dem Absetzen 0,7712 Grm. Indigo; nochmals auf die gleiche Weise behandelt gab der Bodensatz 0,1784 Grm. Indigo; also 0,9496 Grm. im Ganzen. Die Titration zeigte einen Reingehalt von 62,8% an.

1,00 Grm. Indigo wurden mit 10 Grm. Zinkstaub $^3/_4$ Stunde lang reducirt und dann wie angegeben behandelt. Regenerirt wurden durch einmaliges Erwärmen mit Alkali 0,4530 Grm., beim zweiten Male 0,4506 Grm., also 0,9036 Grm. Indigo im Ganzen.

1,125 Grm. Indigo wurden mit 5 Grm. Zinkstaub 6 Stunden lang in Naphthalin bei 230° behandelt, unter Absperrung des oberen Endes des Steigrohres gegen die Luft durch Umbiegen und Eintauchen in Wasser. Farbe der Lösung unverändert grün. Regenerirt wurden durch einmalige Alkaliextraction 0,6038 Grm. Indigo, bei nochmaligem Erhitzen des Schlammes mit Natronlauge 0,1137 Grm., im Ganzen 0,7175 Grm. Reingehalt 80,2%.

Bei keinem dieser Versuche gelang die Regeneration des zur Reaction verwandten Indigos vollkommen. Das ist auch nicht anders zu erwarten. Denn da Indigweisszink sich nur langsam mit Natronlauge umsetzt, so muss die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden. Hierbei wird durch den unverbrauchten Zinkstaub Wasserstoff entwickelt, und das führt nothwendiger Weise zu einer theilweisen Zerstörung der Küpensubstanz. Die Verluste, wie sie aus den angeführten Zahlen sich ergeben, stimmen in der Grösse mit denen überein, welche Binz und Rung bei der Verküpung von Indigo mit Zink und Natronlauge in der Wärme feststellten.[1]) Berücksichtigt man diesen unvermeidlichen Umstand, so ergiebt sich, dass bei der ursprünglichen Reaction, also beim Reduciren von Indigo in Naphthalin mit Zink, das Indigblau der Hauptmenge nach jedenfalls nicht zerstört wird. Die grossen Verluste, welche

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 519, Analysen Nr. 42—47 in Tab. IV. Auch dem damals regenerirten Indigo hafteten Verunreinigungen an. Titrationen konnten zur Zeit nicht ausgeführt werden, da die Methode B. A. S. F. noch nicht bekannt war.

die durch Naphthalinextraction erhaltenen Daten aufweisen, beruhen demnach auf einer Zerstörung des Indigweisszinks während der Extraction. Dass hierbei ein Zerfall der Substanz eintritt, kann nicht überraschen, da die Extraction Tage lang fortgeführt werden muss, und das Indigweisszink dabei vermuthlich eine ähnliche Umsetzung erleidet, wie sie mit dem freien Indigweiss in wenigen Minuten stattfindet.

Als Gesammtresultat der Untersuchung ergiebt sich demnach Folgendes:

1. Beim Behandeln von Indigblau, welches in siedendem Naphthalin gelöst ist, mit wasserfreiem Zinkstaub oder Zinkamalgam bildet sich eine grüne Substanz, welche die Eigenschaften des Indigweisszinks, nicht die des Indigweiss zeigt. Es gelingt, sie zum kleinen Theil durch Naphthalinextraction vom überschüssigen Zinkstaub zu trennen, dabei wird aber das meiste zerstört. Eine Isolation auf andere Weise erscheint nicht ausführbar, da ein Lösungsmittel für Indigweisszink nicht bekannt ist.

2. Die das Indigweisszink enthaltende Masse giebt beim Behandeln mit Natronlauge[1]) Zinkhydroxyd und Indigweissnatrium. Ein Theil des letzteren wird dabei durch Wasserstoffentwicklung zerstört, die Hauptmenge des Farbstoffes aber wird zurückgewonnen. Es ist also der Schluss gerechtfertigt, dass bei der Naphthalinkochung der Farbstoff wohl reducirt, nicht aber zerstört wird, dass in Folge dessen Indigweisszink das hauptsächliche, wenn nicht einzige dabei entstehende Produkt ist.[2])

---

[1]) Zersetzung durch Säure führt zu einer weitgehenden Zerstörung des Farbstoffes, da Indigweiss gegen saure Reduction sehr empfindlich ist. Versuche über die dabei entstehenden Produkte sind im Gang.

[2]) Es wurde versucht, festzustellen, wie viel Zink von einer gegebenen Menge Indigblau in Reaction gezogen wird. Zu dem Zwecke wurden 0,4614 Grm. Indigo mit 2,1909 Grm., Zinkstaub (enthaltend 85,8 % metallisches Zink, also 1,8798 Grm.) in 60 Grm. Naphthalin 35 Minuten lang gekocht. Das Naphthalin wurde darauf durch Lösen in warmem Xylol und Filtration entfernt. Der im Reactionsgefäss verbleibende Rückstand sammt dem Filter wurde mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid erwärmt. Es gab 586 Ccm. Wasserstoff bei 10,5° und 757 Mm. Druck, entsprechend 1,616 Grm. Zink. Demnach waren 0,2638 Grm. umgesetzt worden. 0,4614 Grm. Indigo verbrauchen theo-

3. Die Reaction geht bei Abwesenheit von Feuchtigkeit vor sich; Einwirkung des Zinks auf das Naphthalin findet nicht statt. Es kann also kein Wasserstoff entwickelt werden, und das Entstehen von Indigweisszink lässt sich in Folge dessen nicht durch primäre Bildung von Indigweiss und Absättigen desselben gegen Zinkoxyd erklären. Es ist ferner nicht anzunehmen, dass das Zink dem Indigo Sauerstoff entzieht und dadurch reducirende Produkte schafft. Denn einmal müsste in dem Fall mehr Indigo zerstört werden, als die analytischen Befunde anzeigen, und zweitens desoxydirt Zink die Körper der Indigogruppe erst in der Glühhitze, und auch dann nur schwer, Indigblau insbesondere erst nach vorausgegangener Kochung mit Zinn und Salzsäure.[1])

Als einfachste Erklärung der Versuchsergebnisse hat desshalb, wie mir scheint, die Annahme Berechtigung, dass sich das Zink mit dem Indigblau vereinigt hat im Sinne der Gleichung:

Indigblau + Zink = Indigweisszink.

Zum Problem der Indigoreduction hat vor längerer Zeit Herr Haber das Wort ergriffen[2]), indem er die Eingangs erwähnten, zum Theil in Gemeinschaft mit Herrn A. Hagenbach von mir angestellten Versuche in sehr ausführlicher Weise besprach, ohne sie indessen durch eigenes experimentelles Studium kennen zu lernen. Auch mangelt der Einblick in die zu Grunde liegenden färbereitechnischen Verhältnisse.[3]) Offen-

---

retisch nur 0,1145 Grm. Zink zur Reduction. Dass während der beschriebenen Operationen bedeutend mehr umgesetzt wurde, beruht wahrscheinlich auf einer Einwirkung des Zinkes auf das durch Salzsäure frei gewordene Indigweiss beim Entwickeln des Wasserstoffes.

[1]) A. v. Baeyer, Ann. Chem., Suppl. 7, 56 (1870); Ber. 1, 17 (1868). — Sonderheft 1901, S. LIV.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 258, Februar 1900.

[3]) Es geht das aus der Stelle der Haber'schen „Kritik" hervor, an welcher meine Angabe der Stromausbeute bemängelt wird. Herr Haber findet dieselbe nicht hinreichend beschrieben und zu gering, indem er aus meinen Daten 10 %—15 % berechnet. Herr Haber würde beim Studium der technischen Indigoküpe gefunden haben, dass es keinen Zweck hat, die Ausnutzung des Zinkes in der Küpe genau bestimmen zu wollen, da man stets mindestens das Vierfache der theoretisch dem

bar glaubt Herr Haber, auch ohne experimentelle Erfahrung auf dem so schwierigen Indigogebiete die Einzelheiten der Arbeiten Anderer beurtheilen zu können.

Eine derartige rein verbale Kritik könnte füglich unerwidert bleiben, wenn nicht Herr Haber den durch nichts gerechtfertigten Vorwurf erhoben hätte, dass meine Arbeiten aggressiver Natur seien.

Haber hat nämlich die besonders energische Wirkung von Wasserstoff, der an einer Zinkkathode abgeschieden wird, aus dem Zusammenhang von Reductionsenergie und Kathodenpotential erklären wollen und er geht in der Einschätzung seiner Ansicht so weit, dass er meine nur für einen Specialfall ausgesprochene Annahme einer directen Einwirkung von Zink als „Angriff" auf seine wissenschaftliche Anschauung im Allgemeinen hinstellen zu dürfen glaubt. Herr Haber schreibt:

„Binz hat mich zweimal angegriffen. Das eine Mal legt er mir unter, ich hätte bestritten, dass ‚Metallionen in einem gegen den Strom gerichteten Sinne in Lösung gehen können...'[1])

Indigo entsprechenden Menge braucht. In der elektrolytischen Küpe liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, da der Indigo unlöslich ist und deshalb nicht überall von den Stromlinien getroffen werden kann. Eine bessere Ausbeute, als die von mir erreichte, ist also einstweilen kaum zu erwarten.

[1]) Zur Widerlegung dieser Bemerkung ist es nothwendig, die Litteraturstellen, um die es sich handelt, anzuführen:

Haber, Zeitschr. Elektrochem. 4, 508 (1898): „Elbs hat die Wirkung der Zinkkathode ..... damit erklären wollen, dass das Zink gleichzeitig als Kathode chemisch gelöst und elektrolytisch wieder abgeschieden wird. Diese Erklärung ist nicht haltbar. Lösung von Zink an der Kathode bedeutet Uebergang positiver Elektricität in Gestalt von Zinkionen in die Lösung, und dieser Uebergang ist nicht möglich, wenn der Strom dieselben Ionen gleichzeitig an derselben Stelle im entgegengesetzten Sinne aus der Lösung herausfördert."

Binz, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898): „Elbs ist der Ansicht, dass hierbei durch die Säure Metall gelöst und elektrolytisch wieder niedergeschlagen werde und dabei die reducirende Wirkung des Metalles zur Geltung komme. Dem hat Haber entgegen gehalten, dass Metallionen unmöglich in einem gegen den Strom gerichteten Sinne in Lösung gehen können. Obgleich die Elbs'sche Schlussfolgerung bei einigermaassen starken Säuren zweifelsohne richtig ist, so hat doch vielleicht nach den bei dem Indigo gemachten Erfahrungen eine andere Anschauungsweise ihre Berechtigung ....."

Das zweite Mal greift er gemeinsam mit Hagenbach meine Vorstellung des Zusammenhanges von Reductionsenergie und Kathodenpotential an . . ."

Das ist ein Irrthum, es handelte sich für Herrn Hagenbach und mich nicht, wie Herr Haber hier ausspricht, um ihn und seine wissenschaftliche Anschauung, sondern um die Indigoküpe.[1]) Die Haber'sche Vorstellung von der Wirkungsweise des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffes wurde von uns nur deshalb nicht zur Erklärung der Indigoreduction herangezogen, weil es uns unlogisch erschien, das Warum der Wasserstoffwirkung nach Haber oder nach irgend einer anderen physikalisch-chemischen Theorie zu erklären, solange die Thatsache der Wasserstoffwirkung nicht feststeht. Dagegen haben weder Herr Hagenbach noch ich auch nur im Geringsten die Annahme discutirt oder bezweifelt, dass in den Fällen, wo Wasserstoff nachgewiesenermaassen das wirksame Agens ist, dass da das Kathodenpotential von Einfluss sein kann. Im Gegentheil, wir erklären ausdrücklich[2]) nach Referirung der Anschauungen Anderer, darunter auch der Haber'schen: „dass durch unsere Auffassung die Berechtigung der referirten Anschauungen nicht geleugnet werden soll, da ja physikalische und chemische Factoren gleichzeitig zur Geltung kommen können und eins das andere nicht ausschliesst". Der Einspruch des Herrn Haber entbehrt also jeglicher Begründung.

Ferner muss ich die Vermuthung Haber's richtig stellen, dass ich die Annahme einer directen Metallwirkung bei Reduc-

---

Gegen diese meine Darlegung der verschiedenen Anschauungen verwahrt sich Haber mit dem Bemerken, er habe „etwas wesentlich anderes gesagt, nämlich, dass Zink nicht an derselben Stelle gleichzeitig sich niederschlagen und lösen kann." Ich lege keinen Werth darauf, in einem derartigen bedeutungslosen Wortstreit Recht zu behalten, obwohl mir scheint, dass Haber die Elbs'schen Worte missverstanden und den Sinn einer einfachen Sache durch den Zusatz „an derselben Stelle" verdunkelt hat. Wohl aber muss ich es als eine verwunderliche litterarische Empfindlichkeit bezeichnen, dass Haber in meiner durchaus objectiven Charakteristik der verschiedenen Meinungen einen Angriff finden konnte.

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 261. Vgl. den Vortrag von A. Hagenbach, a. a. O.

[2]) A. a. O. S. 262.

tionsvorgängen in wässriger Lösung von Herrn Löb übernommen habe. Löb hat bekanntlich ausgesprochen[1]), dass Reduction in alkalischer Lösung auf Sauerstoffentziehung durch Natriumionen beruhe. Der später von mir vertretene Gedanke, dass Zink sich an die Carbonylgruppen des Indigotins anlagere, wurde indessen nicht durch die Löb'schen Arbeiten angeregt. Denn als ich das Studium der Indigoküpe begann, hatte ich ein rein färberisches Interesse; das Forschungsgebiet, auf dem Herr Löb thätig ist, lag mir ferne und bei Durchsicht der Litteratur war mir die betreffende Stelle in seiner Arbeit leider entgangen. Dass das Zink eine eigenthümliche Rolle bei der Indigoreduction spiele, fand ich vielmehr rein experimentell bei Wiederholung der bekannten Goppelsroeder'schen Versuche nach voraufgegangenem Studium der technischen Zinkstaubküpe. Dabei fiel mir auf, dass in letzterer sofort nach Zusammenbringen der Reagentien die beginnende Reduktion sich durch Grünfärbung des Zinkschlammes bemerkbar macht, während der aus Natronlauge elektrolytisch entwickelte Wasserstoff eine im Vergleich damit ganz auffallende Trägheit dem Indigo gegenüber zeigt. Diese meine Beobachtung legte die Vermuthung einer directen Zinkwirkung nahe und führte in der Folge zur Auffindung einer Methode zur elektrochemischen Verküpung von Indigo, Dank der thätigen Unterstützung des Herrn Prof. R. Lorenz, in dessen Laboratorium ich mich behufs Bearbeitung des elektrochemischen Theiles des Küpenproblemes begeben hatte (s. a. a. O. meine beiden Mittheilungen aus dem elektrochemischen Laboratorium des Züricher Polytechnicums). Im Gespräch mit Herrn Lorenz gewann ich auch die allgemeinen Gesichtspunkte betreffs der Rolle der Metalle bei Reductionsvorgängen überhaupt. Die Anregung kam also von dieser Seite.

Ob meine Deutung der Indigoreduction die richtige ist oder nicht, das hoffe ich durch weitere Untersuchung der technischen Indigoküpe der Entscheidung näher bringen zu können. Für eine sachkundige physikalisch-chemische Kritik sei bemerkt, dass meines Erachtens die oben mitgetheilten Versuchsergebnisse, obgleich nicht elektrochemischer Natur,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, Heft 24 (1896).

dennoch mit der Frage nach dem Chemismus der elektrolytischen Indigoreduction in nahem Zusammenhange stehen. Denn die Addition von Zink an Indigo in siedendem Naphtalin findet mit einer solch auffallenden Leichtigkeit statt, dass im Hinblick darauf die gleiche Reaction durch Zinkionen bei gewöhnlicher Temperatur sehr wohl möglich erscheint.

Zum Schluss spreche ich den Herren Dr. Kufferath, Dr. Sieben und Cand. chem. Radermacher, die mich bei den oben beschriebenen Versuchen auf das Beste unterstützten, meinen Dank aus.

Bonn, im April 1901.

Mittheilung aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

Ueber den Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper;

von

Adolf Jolles.

I.

Meine Oxydationsversuche mit Asparagin und Asparaginsäure[1]) haben gezeigt, dass das Amid einer Aminosäure bei der Oxydation Harnstoff liefern kann, während die Säure an und für sich keinen Harnstoff entstehen lässt. Im vorliegenden Falle ergab die Oxydation der Asparaginsäure sämmtlichen Stickstoff in Form von Ammoniak, während beim Asparagin Harnstoff entstand und zwar in einer Menge, welche der Hälfte des im Asparagin enthaltenen Stickstoffs entsprach. Zur Erklärung dieser Thatsache kann man zwei Annahmen machen.

---

[1]) Ber. 34, 386 (1901).

Entweder der Harnstoff ist aus der $CO.NH_2$-Gruppe entstanden und tritt demnach nur beim Säureamid auf, oder er stammt aus der $CH.NH_2$-Gruppe, und seine Abwesenheit unter den Oxydationsprodukten der Asparaginsäure erklärt sich vielleicht dadurch, dass durch den Eintritt der NH_2-Gruppe in den Säurerest der Charakter der Verbindung wesentlich verändert wird. Obzwar diese Auffassung gleich von vornherein minder plausibel erschien, so war sie dennoch nicht von der Hand zu weisen, da bei analogen Versuchen über die Oxydation von Formamid, Acetamid und Benzamid keine Spur von Harnstoff gebildet wurde, sondern Zerfall in Säure und Ammoniak eintrat, was gegen die Entstehung von Harnstoff aus der $CO.NH_2$-Gruppe spricht.

Eine Entscheidung konnte erst dann getroffen werden, wenn auf ganz unzweideutige Weise dargethan wurde, dass die $CO.NH_2$-Gruppe thatsächlich bei der Oxydation in Harnstoff überzugehen vermag.

Im Lactamid, $CH_3.CH(OH).CO.NH_2$ und Succinamid, $NH_2.CO.CH_2CH_2,CO.NH_2$, konnten diese entscheidenden Beobachtungen gemacht werden. Ich habe demzufolge diese Körper der Oxydation mit Permanganat nach meinem Verfahren unterzogen und wie aus nachfolgenden Versuchs-Resultaten hervorgeht, geben diese Substanzen den gesammten Stckstoff in Form von Harnstoff ab und somit ist bewiesen, dass durch Oxydation der $CO.NH_2$-Gruppe quantitativ Harnstoff entstehen kann.

Es bleibt noch die für das Verständniss dieser Reaction wichtige Frage zu erörtern, ob die Reaction zunächst so verläuft, dass in irgend einer Form eine Aneinanderlagerung der $CO.NH_2$-Gruppen stattfindet und aus diesen Zwischenprodukten durch Abspaltung des Kohlenstoffes unter dem weiteren Einflusse des oxydirenden Mittels Harnstoff entsteht, oder ob nicht vielmehr zunächst eine tiefgreifende Zersetzung in Ammoniak und Kohlensäure eintritt, die bei den vorhandenen Bedingungen ihrer Bildung und Oxydation zu Harnstoff zusammentreten. Für beide Ansichten lassen sich Argumente finden. Soweit das untersuchte Material reicht, kann man folgende Bedingungen für die Möglichkeit der Harnstoffbildung erkennen:

Die $CO.NH_2$-Gruppe muss an einem leicht oxydablen Complex hängen, sonst tritt einfache Verseifung des Amids zu Ammoniak und Säure ein, z. B. Acetamid und Benzamid werden in Ammoniak und Essigsäure bezw. Benzoësäure glatt aufgespalten; beide Säuren sind bekanntlich gegen Permanganat ziemlich resistent. Hingegen tritt der Stickstoff der $CO.NH_2$-Gruppe beim Lactamid, Succinamid und Asparagin in Form von Harnstoff auf. Bei all diesen Körpern bemerkt man bei der Oxydation eine sehr schnelle Aufnahme von Permanganat, in Folge der leichten Oxydirbarkeit mit diesen Körpern. Die Bildung des Harnstoffes scheint ausserdem auch von der Gesammtstructur des Complexes abzuhängen, indem das Formamid trotz seiner leichten Oxydirbarkeit keinen Harnstoff liefert. Eine ausgedehntere Untersuchung über die Abhängigkeit der Harnstoffbildung von der Structur wird jedenfalls auch hier einen Aufschluss liefern. Ob sich die Bildung von Harnstoff aus Hippursäure, welche bei der Oxydation unter gleichen Umständen stattfindet, in diese Kategorie von Reactionen einreihen lässt, ist noch nicht sichergestellt. Um zu untersuchen, ob nicht bei der Hippursäure ein Ausnahmefall vorliegt, habe ich l-Benzoyl-Asparaginsäure, $HOOC.CH(NH.CO.C_6H_5).CH_2.COOH$, nach meinem Verfahren oxydirt und hierbei ebenfalls — wie nachstehende Beleg-Analysen zeigen — den Stickstoff als Harnstoff wieder gefunden. Es scheint dies also eine den benzoylirten Aminosäuren gemeinsame Eigenschaft zu sein. Nachdem hier der Kohlenstoff des Harnstoffes entweder aus der Kohlenstoffkette der Aminosäure oder aus der CO.NH-Gruppe, die mit dem Phenylrest verbunden ist, stammen kann, und andererseits das Benzamid keinen Harnstoff liefert, ebensowenig, wie die Aminosäure für sich, so lässt sich in dieser Richtung über den Mechanismus der Reaction keine Entscheidung treffen. Das Eine geht aber auch hier wie in den früheren Fällen sicher hervor, dass der Gesammt-Complex von entscheidender Wichtigkeit ist, nachdem die Componenten der benzoylirten Aminosäuren der Harnstoffbildung nicht fähig sind. Auch hier steht zu erwarten, dass durch Erweiterung des Beobachtungsmateriales die Bedingungen der Harnstoffbildung aus dieser Körperklasse sichergestellt werden.

Experimenteller Theil.

Beschreibung des Verfahrens.

Abgewogene Mengen (ca. 0,5 Grm.) von Asparagin bezw. Asparaginsäure wurden in etwa 400 Ccm. destillirtem Wasser in einem Becherglase gelöst, 10 Ccm. concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 hinzugesetzt, auf dem Drahtnetze erwärmt und Permanganatlösung (ca. 8 Grm. pro Liter) allmählich hinzugesetzt. Zu Beginn des Erwärmens kann der Zusatz der Permanganatlösung cubikcentimeterweise erfolgen; sobald sich die Lösung langsam zu entfärben beginnt, setzt man das Permanganat nur tropfenweise so lange hinzu, bis der letzte Permanganatzusatz nach $^1/_2$—$^3/_4$stündigem Kochen nicht verschwunden ist. Es ist darauf zu achten, dass während der Oxydation die Concentration der Lösung durch zeitweiliges Nachfüllen mit destillirtem Wasser annähernd gleich erhalten bleibe; es empfiehlt sich, während der Oxydation das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt zu halten. Sobald nach dem $^1/_2$stündigem Kochen die Färbung der Permanganatlösung nicht verschwunden ist, entfärbt man den Ueberschuss mit einigen Tropfen sehr verdünnter Oxalsäure. Hierauf füllt man den Inhalt des Becherglases in einen $^1/_2$-Literkolben, spült nochmals mit destillirtem Wasser nach und kühlt den Inhalt des Kolbens ab.

Nunmehr setzt man allmählig Lauge hinzu, wobei nach jedesmaligem Zusatze der Lauge umgeschüttelt und gekühlt wird. Sobald das Mangan auszufallen beginnt, unterbricht man den Zusatz der Lauge und füllt den Inhalt des Kolbens mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf.

Analytischer Theil.

A) Lactamid.

Zur Oxydation verwendete Menge 0,4871 Grm. Das Oxydationsprodukt aufgefüllt auf 500 Ccm.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

a) 50 Ccm. der Lösung = 0,04871 Grm. Substanz: 6,60 Ccm. N (15°, 752 Mm. B.) = 7,6362 Mgrm. N = 15,67 % N.

b) 50 Ccm. der Lösung = 0,04871 Grm. Substanz: 6,55 Ccm. N (15°, 752 Mm. B.) = 7,5783 Mgrm. N = 15,55 % N.

2. Stickstoff-Bestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl.

300 Ccm. der Lösung = 0,29226 Grm. Substanz: 0,04635 Grm. N = 15,85 % N.

3. Zur genauen Identificirung des Harnstoffes wurden wiederholt geringe Mengen von chemisch reinem Lactamid nach dem von mir beschriebnen Verfahren oxydirt, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werthe:

a) 0,2280 Grm. Subst. gaben 0,1932 Grm. CO_2 u. 0,1003 Grm. H_2O.

	Ber. für $(CO.N_2H_4)_2C_2O_4H_2$:	Gefunden:
C	22,86	23,10 %
H	4,76	4,88 „ .

Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

b) 0,2009 Grm. Substanz gaben 0,0536 Grm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	26,66	26,67 %.

c) In 0,1008 Grm. Substanz wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titrirt.

Verbraucht wurden 22 Ccm. $KMnO_4$-Lösung = 0,04165 Grm. $C_2H_2O_4$ (1 Ccm. $KMnO_4$ = 0,002257 Grm. $C_2H_2O_4$).

Berechnet für $C_2H_2O_4$:	Gefunden:
42,86	43,01 %.

B) Succinamid.

Zur Oxydation verwendete Menge 0,65529 Grm. Das Oxydationsprodukt aufgefüllt auf 500 Ccm.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

a) 50 Ccm. der Lösung = 0,065529 Grm. Substanz: 13,1 Ccm. N (16°, 752 Mm. B.) = 15,0912 Mgrm. N = 23,02 % N.

b) 50 Ccm. der Lösung = 0,065529 Grm. Substanz: 13,16 Ccm. N (16°, 752 Mm. B.) = 15,16032 Mgrm. N = 23,13 % N.

2. Stickstoff-Bestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl.

200 Ccm. der Lösung = 0,262116 Grm. Substanz: 0,06279 Grm. N = 23,95 % N.

3. Zur Identificirung des Harnstoffes wurden die nach wiederholten Oxydationsversuchen gewonnenen Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werthe:

a) 0,2140 Grm. Subst. gaben 0,1806 Grm. CO_2 u. 0,0994 Grm. H_2O.

	Ber. für $(CON_2H_4)_2C_2O_4H_2$:	Gefunden:
C	22,86	23,01 %
H	4,76	5,15 „.

Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

0,1866 Grm. Substanz gaben 0,0504 Grm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	26,66	27,00 %.

c) In 0,0926 Grm. Substauz wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titrirt.

(1 Ccm. $KMnO_4$ = 0,002257 Grm. $C_2H_2O_4$.)

Verbraucht wurden 17,70 Ccm. $KMnO_4$-Lösung = 0,0399 Grm. $C_2H_2O_4$.

Berechnet für $C_2H_2O_4$:	Gefunden:
42,86	43,19 %.

C) l-Benzoylasparaginsäure.

Dargestellt nach dem Verfahren von Emil Fischer.[1]) Schmelzp. 179°—180°.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

0,4487 Grm. Substanz wurden oxydirt und das Oxydationsprodukt auf 500 Ccm. aufgefüllt.

a) 100 Ccm. der Lösung = 0,08974 Grm. Substanz: 4,66 Ccm. N (15°, 748 Mm. B.) = 5,3636 Mgrm. N = 5,97 % N.

b) 100 Ccm. der Lösung = 0,08974 Grm. Substanz: 4,53 Ccm. N (15°, 748 Mm. B.) = 5,2140 Mgrm. N = 5,81 % N.

2. Stickstoff-Bestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl.

0,35460 Grm. Substanz wurden oxydirt und das Oxydationsprodukt auf 250 Ccm. aufgefüllt.

200 Ccm. der Lösung = 0,28368 Grm. Substanz: 0,016369 Grm. N = 5,77 % N.

---

[1]) Ber. **32**, 2460 (1891).

3. Zur Identificirung des Harnstoffes wurden die nach wiederholten Oxydationsversuchen gewonnenen Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

a) 0,1936 Grm. Subst. gaben 0,1669 Grm. CO_2 u. 0,0854 Grm. H_2O.

	Ber. für $(CON_2H_4)_2.C_2O_4H_2$:	Gefunden:
C	22,86	23,45 %
H	4,76	4,85 „.

Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

0,1408 Grm. Substanz gaben 0,0377 Grm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	26,66	26,77 %.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

(Sechste Mittheilung.)

Die im vorigen Jahre[1]) angedeutete weitere Untersuchung über Flechten und deren Bestandtheile erlaube ich mir im Folgenden mitzutheilen.

Usnea longissima Ach.

In einer früheren Mittheilung[2]) habe ich angeführt, dass die *Usnea* in allen ihren Arten und deren Varietäten nur d-Usninsäure producire. Inzwischen hat aber H. Salkowski[3]) mitgetheilt, dass die aus *Usnea longissima* erhaltene Usninsäure nach links drehe, indem sie in chloroformischer Lösung $[\alpha]_D = -493{,}8°$ zeige und somit l-Usninsäure sei.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 321. [2]) Das. 62, 324.
[3]) Ann. Chem. 314, 103.

Da sich meine Beobachtung bei der aus dieser Flechte erhaltenen Säure nur auf die Form des Kaliumsalzes[1]) erstreckte, so habe ich, da sich von der originalen Säure noch eine kleine Menge vorfand, die Bestimmung des Drehungsvermögens derselben nachgeholt und nun bei $p = 1{,}424$, $t = 15^0$ in chloroformischer Lösung $[\alpha]_D = +490{,}3^0$ erhalten. Die fragliche Säure ist somit thatsächlich d-Usninsäure. Welche Bewandtniss es nun mit der gegentheiligen Angabe Salkowski's hat, vermag ich nicht zu sagen, vermuthe jedoch, dass eine Verwechslung in der Bezeichnung der Richtung stattgefunden hat, obgleich Salkowski auch für die betreffende Benzollösung Linksdrehung angiebt.

Salkowski erwähnt in seiner neulichen Mittheilung auch die basischen Salze der d-Usninsäure, die schon von Stenhouse[2]) signalisirt wurden. Bekanntlich wurde diese Säure von Paternò[3]) als ein Lacton angesprochen, das bei der Behandlung mit Basen in eine Säure $C_{18}H_{18}O_8$ übergehe, deren Salze nach $C_{18}H_{17}M'O_8$, bezw. wenn, wie in basischen Salzen, das Metall nach Salkowski zweiwerthig ist, nach $C_{18}H_{16}M''O_8$ zusammengesetzt seien und aus welchen sich dann durch Säuren die anfängliche Substanz, das Lacton, wieder abscheiden lasse. Ich habe indess gezeigt, dass die Salze dieser Säure mit einem einwerthigen Metall nach $C_{18}H_{15}MO_7$ zusammengesetzt sind und dass, wenn ein zweiwerthiges Metall in neutraler Lösung reagirt, dann 2 Mol. Säure verbraucht werden. In den fraglichen basischen Salzen würde dagegen noch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls, das sich durch die Farbenreaction mit Eisenchlorid zu erkennen giebt, durch Metall vertreten sein.

Die erwähnte Mittheilung von Salkowski veranlasste mich, auch die Darstellung von basischen Salzen der d-Usninsäure zu versuchen. Dabei habe ich jedoch voranzustellen, dass meine Säure absolut rein war, während die Säure von Salkowski, weil sie erheblich weniger an Kohlenstoff und Wasserstoff bei ihrer Analyse zeigte, es wohl nicht war und dementsprechend beim Kochen mit Baryt- oder Strontianwasser

---

[1]) Dies. Journ. [2] **57**, 236; **62**, 327.
[2]) Ann. Chem. **155**, 51. [3]) Ber. **11**, 1839.

mehr oder weniger Baryum- bezw. Strontiumcarbonat abschied.[1])

Baryumsalz. d-Usninsäure (1 Grm.) wurde, mit Barythydrat (4 Grm.) in 250 Ccm. Wasser gelöst, etwa eine halbe Stunde lang und vor Luft geschützt gekocht. Die Krystalle der Säure veränderten sich bald und bildete sich ein gelblichweisses krystallinisches Salz, das dann mit ausgekochtem Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Dasselbe reagirte neutral und schied auf Zusatz von Salzsäure unveränderte d-Usninsäure ab. Kohlensäureentwicklung wurde bei dieser Abscheidung nicht bemerkt.

0,225 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,019 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,063 Grm. SO_4Ba.

Hiernach erweist sich das fragliche Salz als neutrales Barytsalz.

	Ber. für $(C_{18}H_{15}O_7)_2Ba+4H_2O$:	Gefunden:
Ba	15,35	16,47 %
$4H_2O$	8,04	8,44 „.

Auch unter dem Mikroskop erwies sich dasselbe vollkommen übereinstimmend mit dem neutralen Barytsalz der d-Usninsäure, jedoch könnte der nur wenig höher gefundene Baryumgehalt darauf hindeuten, dass kleine Mengen eines basischen Salzes beigemengt gewesen seien. Zum Vergleich stelle ich noch das Ergebniss bezogen auf die wasserfreien Salze hier zusammen:

	Berechnet für		Gefunden:
	$(C_{18}H_{15}O_7)_2Ba$:	$C_{18}H_{14}O_7Ba$:	
Ba	16,68	28,67	17,89 %.

Strontiumsalz. In analoger Weise wie bei dem vorigen Salze wurde bei der Darstellung des Strontiumsalzes verfahren. Bei Anwendung von 1 Grm. Säure auf 4 Grm. Strontianhydrat in 250 Ccm. Wasser waren die Erscheinungen die gleichen

---

[1]) Dass Salkowski (Ann. Chem. **314**, 102) bei der Prüfung seiner Usninsäure jetzt ein Drehungsvermögen findet, welches mit dem von der d-Usninsäure gut übereinstimmt, könnte wohl darauf zurückzuführen sein, dass dazu ein Material diente, welches einer weiteren Reinigung unterworfen war, als das zu seinen früheren Analysen dienende. Schon ein Kochen der Usninsäure mit überschüssigem Barytwasser würde im vorliegenden Falle eine solche Reinigung bedeuten.

wie im vorigen Falle, wurde dagegen 0,5 Grm. Säure auf 2 Grm. Strontianhydrat in 250 Ccm. Wasser angewandt, so löste sich die Säure vollständig auf und bald schied sich beim Kochen das Salz in gelblichen Prismen ab. In beiden Fällen liess sich unter dem Mikroskop in demselben keine Beimengung erkennen; beim Vermischen mit Salzsäure schied sich unveränderte d-Usninsäure ab ohne die geringste Entwicklung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Wasser löste es sich etwas und reagirte die Lösung deutlich basisch.

0,2585 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,021 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,099 Grm. SO_4Sr.

Hieraus ergiebt sich, dass dieses Salz thatsächlich die gesuchte basische Verbindung darstellt.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_7Sr + 2H_2O$:	Gefunden:
Sr	18,76	18,26 %
$2H_2O$	7,74	8,12 „ .

Ein Salz von der Formel $C_{18}H_{16}O_8Sr + 2H_2O$ würde 18,10% Sr und 7,44% H_2O verlangen; eine Beimengung von neutralem Strontiumsalz würde den Strontiumgehalt der Mischung vermindern. Nun wurde aber an Strontium etwas mehr gefunden, weil sicherlich dieses Salz auch kleine Mengen von neutralem Strontiumsalz enthielt. Dieses Resultat würde also für die Formel $C_{18}H_{14}O_7Sr + 2H_2O$ sprechen. Mehr entscheidend würde die Kohlenstoffbestimmung in diesem Salze sein, jedoch habe ich davon abgesehen, da der ganze Charakter dieser Verbindung für die Formel $C_{18}H_{14}O_7Sr + 2H_2O$, also $C_{18}H_{16}O_7$ für die Säure spricht, keineswegs für eine andere Form der Usninsäure.

Uebrigens lässt sich die d-Usninsäure leicht in eine Säure von der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ überführen, wenn auch nicht durch Kochen mit Baryt- oder Strontianhydrat. Zu dem Zwecke werden 12 Grm. Stangenkali und 5 Grm. Wasser zusammen in einer Silberschale so lange erhitzt, bis sich ein Brei von Kaliumhydroxyd bildet und in diese heisse Masse 3 Grm. Usninsäure auf einmal unter Umrühren der ganzen Masse eingetragen. Die Masse färbt sich fast sofort intensiv roth und gleichzeitig findet ein heftiges Aufschäumen statt. Die Schale wird sogleich vom Feuer genommen und in bereit gehaltenes kaltes Wasser gestellt. Die ganze Procedur vom Eintragen

der Säure in die Kalischmelze bis zum Einstellen der Schmelze in kaltes Wasser darf nicht länger als höchstens 10 Sekunden dauern, da bei längerem Erhitzen, etwa 1 Minute lang, die eben gebildete Säure, welche ich Usnidinsäure nennen will, anderweit verändert wird. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die flockig krystallinische Masse mit Aether extrahirt, welcher dann bei der Destillation eine reichliche gelbe Krystallisation zurücklässt. Dieselbe wird mit wenig mässig starkem Alkohol in der Wärme behandelt, nach dem Erhalten von der braunrothen Lösung abgesaugt, die Krystallmasse in wenig heissem Alkohol gelöst, von ungelöster Usninsäure, die sich der Zersetzung entzog, abfiltrirt und nun heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung der Lösung zugesetzt, worauf eine reichliche Krystallisation beginnt. Diese Krystallmasse enthält aber noch einen geringen Rückhalt von unveränderter Usninsäure; zur Beseitigung derselben wird die Masse getrocknet und dann mit Chloroform erwärmt, wobei die etwa noch vorhandene Usninsäure in Lösung geht, während die Usnidinsäure bis auf kleine Mengen ungelöst bleibt, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure vollends rein erhalten wird. Dieselbe enthält Krystallwasser, das bei 100° leicht entweicht.

0,221 Grm. gaben bei 100° 0,019 Grm. H_2O.

0,1855 Grm. gaben bei 100° 0,0165 Grm. H_2O.

0,200 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,439 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.

Hieraus folgt für die lufttrockene Säure die Formel $C_{18}H_{18}O_8 + 2H_2O$, für die wasserfreie $C_{18}H_{18}O_8$.

	Berechnet	Gefunden:	
	für $C_{18}H_{18}O_8 + 2H_2O$:		
$2H_2O$	9,05	8,59	8,89 %
	für $C_{18}H_{18}O_8$:		
C	59,63	59,61 %	
H	5,01	5,07 „	

Die Usnidinsäure bildet zarte weisse Nadeln, ist optisch inactiv und in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Benzol und Chloroform, fast unlöslich darin bei gewöhnlicher Temperatur, ziemlich löslich dagegen in Aether und leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird zu den beiden letzteren

Lösungen in der Wärme Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugesetzt, so scheidet sich die Säure daraus in zarten weissen Nadeln ab. Sie schmilzt gegen 195° unter Zersetzung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid intensiv blaugrün, tintenartig. In Kalilauge löst sich diese Säure leicht und mit gelber Farbe; allein diese Farbe wird unter Sauerstoffaufnahme bald dunkelgrün und schliesslich schwarz. In Ammoniak löst sich die Usnidinsäure ebenfalls leicht und mit gelber Farbe; Silberlösung bringt in der frisch bereiteten Lösung zunächst keine Veränderung hervor, jedoch scheidet sich beim Erwärmen rasch Silber ab.

So weit meine bisherigen Beobachtungen über diese Säure, deren Untersuchung ich fortsetzen werde. Heute möchte ich nur noch anführen, dass die Usnidinsäure die gleiche Zusammensetzung und fast die gleichen Eigenschaften hat, wie die von Salkowski[1]) durch Schmelzen von Usninsäure mit Kaliumhydroxyd erhaltene Säure, von der sie sich nur dadurch in der Hauptsache unterscheidet, dass sie mit Eisenchlorid eine recht augenfällige Färbung giebt, während Salkowski's Säure sich damit nicht färbt. Salkowski hat für seine Säure nachträglich den Namen Usnetinsäure gewählt, der aber wohl nicht anzunehmen sein wird, weil unter diesen Namen in der Litteratur schon längst eine andere Säure verstanden wird.[2]) Uebrigens habe ich beim vorsichtigen Schmelzen von Usninsäure mit Kalihydrat, wie Salkowski vorschreibt, bis jetzt noch keine Säure erhalten, welche krystallisationsfähig wäre, was ich sehr begreiflich finde, da die Usnidinsäure, welche sich in diesem Falle im ersten Augenblicke bilden würde, bald zersetzt wird. Es müssen daher in den bezüglichen Versuchen Salkowski's ganz besondere Umstände mitgewirkt haben, welche die Erhaltung des Atomcomplexes $C_{18}H_{18}O_8$ ermöglichten und ihn so umlagerten, dass der nunmehrige Körper die fragliche Farbenreaction nicht mehr gab.

Von dem Atomcomplex $C_{18}H_{18}O_8$ leiten sich überdies mehrere Körper ab, die Paternò[3]) unlängst beschrieb, und

---

[1]) Ber. 8, 1461; Ann. Chem. 314, 109.
[2]) Dies. Journ. [2] 62, 459.
[3]) Chem. Centralbl. 1900, II, 767.

auch die Usnonsäure, welche Widman[1]) erhielt, könnte wohl von der Usnidinsäure deriviren:

$$C_{18}H_{18}O_8 + O = C_{18}H_{16}O_8 + H_2O.$$

Die Usnidinsäure ist übrigens nicht, wie nach den bezüglichen Ausführungen Widman's erwartet wurde, zweibasisch, sondern gleich der Usninsäure einbasisch. Aus der Sättigung mit Kalilauge wurde $M = 338—352$ (ber. 362) gefunden.

Alectoria jubata (L.) Ach. *implexa* (Hoffm.) = *Bryopogon jubatum* Link. *var. implexum* (Hoffm.) = *Alectoria implexa* Nylander = *Alectoria jubata var. cana* Arnold.

In meiner Mittheilung über die *Alectoria jubata var. implexa*[2]) habe ich erwähnt, dass eine kleine Probe dieser Flechte von der Mendel (Tirol) ebenfalls Alectorsäure enthalte, wie die im südlichen Schwarzwald gesammelte Flechte, während Zopf[3]) in dieser Flechte von der Mendel Salazinsäure und zwar nur diese allein gefunden haben will.

Da meine Probe von der Mendel nur in einem einzigen und noch dazu sehr kleinen Exemplar bestand, so habe ich, als Hr. Dr. Arnold die Mendel von Neuem besuchte, denselben gebeten, mir eine grössere Menge von dieser Flechte zu sammeln, damit womöglich der Widerspruch in den betreffenden Resultaten von Zopf und von mir aufgeklärt werden kann. Hr. Dr. Arnold hat nun meiner Bitte in liebenswürdigster Weise entsprochen und danke ich demselben auch hier bestens dafür.

Zopf erwähnt die rothe Färbung, welche diese Flechte beim Betupfen mit Alkali zeigt. Diese Reaction wurde zuerst von Stitzenberg bemerkt, welcher nun glaubte, diese Alectoria als eine besondere Art ansehen zu können. Jedoch fand diese Annahme bei manchen Lichenologen, welche auf diese chemische Reaction keinen Werth legten, Widerspruch.

Ich bemerke, dass das anfängliche Exemplar von dieser Flechte, welches ich erhielt, beim Betupfen mit Kalilauge keine Rothfärbung, sondern eine Gelbfärbung zeigte, die allmählich

[1]) Ann. Chem. 310, 277.
[2]) Dies. Journ. [2] 62, 437.
[3]) Ann. Chem. 297, 295.

in Braun überging. Dies ist die Reaction, welche auch die Alectorsäure zeigt. Bei dem neuen Material, welches ich durch die Güte des Hrn. Dr. Arnold erhielt, habe ich nun Exemplar um Exemplar, auf weisses Fliesspapier gelegt, mit einem in Kalilauge getauchten Glasstab betupft und erhielt bei jedem Exemplar auf dem Papier einen gelben Fleck, der aber von der Peripherie aus nach innen braun bis rothbraun wurde. Diese Dunkelfärbung trat bald rasch, bald nach längerer Zeit ein, bald war sie intensiv, bald nur schwach, so dass hieraus geschlossen werden musste, dass die Flechte in chemischer Beziehung nur nach der Quantität der färbenden Bestandtheile sich unterscheidet, während sie in botanischer Richtung als durchaus gleichartig anzusehen und von der Flechte vom südlichen Schwarzwald nicht zu unterscheiden ist.

Meine Untersuchung hat nun ergeben, dass die Flechte von der Mendel in ihren äussersten Zellenschichten mehr oder weniger eine Säure abgelagert enthält, die grosse Aehnlichkeit mit Salazinsäure hat und die ich zur Unterscheidung von jener Säure Bryopogonsäure nennen möchte. Diese Säure wird in dieser Flechte von der Alectorsäure begleitet, welche letztere übrigens den Hauptantheil an den Säuren in den meisten Exemplaren dieser Flechte ausmacht. Wird die Flechte mit Chloroform ausgezogen, wie Zopf gethan hat, so werden beide Säuren zusammen erhalten und es ist daher die fragliche Salazinsäure, welche Zopf aus dieser Flechte erhalten haben will, ein Gemenge von Alectorsäure und Bryopogonsäure.

Ich habe zur Extraction Aether und die Flechte zunächst in ganzer Form verwendet. Da die Bryopogonsäure in der äussersten Zellenschicht sich vorfindet, so wird diese Säure auch zuerst extrahirt und dann die Alectorsäure; um letztere vollständig zu gewinnen, empfiehlt sich, die Flechte fein zu zerschneiden. Der Aether scheidet nun eine reichliche Krystallisation ab. Durch Einengen der ätherischen Mutterlauge wird noch mehr von dieser Krystallisation erhalten, während in der schliesslichen Mutterlauge etwas grünes Harz gelöst bleibt. Usninsäure oder eine andere krystallisirbare Flechtensubstanz wird in dieser Flechte nicht angetroffen.

Wird nun die gesammte Krystallisation, welche durch Extraction der Flechte mit Aether erhalten wurde, mit der

zur Lösung ungenügenden Menge Eisessig gekocht, so bleibt die Alectorsäure in der Hauptsache ungelöst, während ein kleiner Theil derselben sowie die Bryopogonsäure in Lösung gehen und sich beim Erkalten, namentlich auf Zusatz von etwas heissem Wasser, in kleinen Nadeln in der Hauptsache wieder ausscheiden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser Nadeln aus heissem Eisessig, wobei darauf zu achten ist, dass bei den zwei ersten Wiederholungen ein Theil der Krystalle ungelöst bleibt, wird die Bryopogonsäure schliesslich frei von Alectorsäure erhalten. Dieselbe bildet kleine weisse concentrisch gruppirte Nadeln, welche sich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Aether bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, etwas leichter beim Kochen dieser Lösungsmittel lösen, ziemlich leicht in heissem Eisessig, wenig dagegen darin bei gewöhnlicher Temperatur. Die alkoholische Lösung, welche deutlich sauer reagirt, giebt mit wenig Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Die Bryopogonsäure enthält kein Krystallwasser und zeigt dementsprechend weder bei 100°, noch bei 140° irgend welchen Verlust; bei 240° findet aber Sinterung der Krystalle statt und bei 260° wird die Masse ganz schwarz, ohne jedoch geschmolzen zu sein.

0,212 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,4460 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

0,194 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,4105 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich für die Bryopogonsäure die Formel $C_{28}H_{22}O_{14}$ ab. Diese

	verlangt:	gefunden:	
C	57,71	57,92	57,70 %
H	3,82	4,03	4,01 „ .

Die Bryopogonsäure wird bei der Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure zwar zersetzt, liefert indess dabei kein Jodalkyl und enthält demnach keine Alkyloxylgruppe; auch wird hierbei weder Orcin noch ein ihm ähnlicher Körper erhalten.

Die Bryopogonsäure ist anfänglich geschmacklos, beim längeren Kauen macht sich aber ein schwaches Kratzen bemerklich. In kaustischen, einfach und doppelt kohlensauren Alkalien löst sie sich sofort mit gelber Farbe; jedoch verändert

sich diese Farbe sehr bald und schlägt namentlich bei Anwendung von kaustischen Alkalien rasch in Dunkelroth um. In Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe und giebt diese Lösung mit Chlorbaryum keinen Niederschlag.

Wird die Säure mit mässig verdünnter Kalilauge übergossen, so tritt rassch Rothfärbung der Masse ein und bilden sich wohl auch hin und wieder einige rothe Krystalle des Kaliumsalzes des Zersetzungsproduktes, meist aber findet eine amorphe, flockige Abscheidung des Kaliumsalzes statt. Dasselbe löst sich leicht in kaltem Wasser. Wird die filtrirte schön rothe Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich eine hyaline rothe Säure derart ab, dass der Durchgang des Lichtes durch diese scheinbare Lösung zunächst nicht erheblich beeinträchtigt wird; allmählich verwandelt sich aber diese Säure in rothbraune amorphe Flocken.

Diese Säure, welche, wie wir unten sehen werden, isomer zu Bryopogonsäure ist und daher vorläufig Isobryopogonsäure genannt werden soll, lässt sich mit kaltem Wasser gut auswaschen, in welchem sie fast unlöslich ist. Sie bildet nach dem Trocknen im Exsiccator eine schwarzbraune, bröckelige Masse, welche beim Zerreiben ein braunrothes Pulver giebt. Bei 100° giebt die exsiccatortrockne Säure nur einen minimalen Verlust, dagegen hinterliess sie beim Verbrennen 1,5 % kohlensäurefreie, alkalisch reagirende Asche, welche bei der Analyse in Abzug kam.

0,198 Grm. bei 100° getrocknete aschenfreie Substanz gaben 0,420 Grm. CO_2 und 0,071 Grm. H_2O.

Die fragliche Säure hat somit die gleiche procentische Zusammensetzung wie die Bryopogonsäure; sie ist zu ihr isomer.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}O_{14}$:	Gefunden:
C	57,71	57,85 %
H	3,82	4,01 „ .

Diese Isomerie erklärt sich vielleicht daraus, dass sich die Bryopogonsäure in folgender Weise umlagert: $C_{28}H_{22}O_{14} = C_{14}H_{11}O_7 - C_{14}H_{11}O_7$.

Die Isobryopogonsäure schmilzt bei sehr hoher Temperatur, jedoch lässt sich dieselbe nicht näher bestimmen. Diese Säure löst sich mit braunrother Farbe in Alkalien und in Ammoniak

und giebt in letzterer Lösung mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. In Alkohol, Aceton und Chloroform löst sie sich beim Erwärmen mit gelbbrauner Farbe, jedoch sehr schwer und giebt die alkoholische, sauer reagirende Lösung mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrothe Färbung. In heissem Eisessig löst sich die Säure wesentlich leichter und mit braunrother Farbe und scheidet sich beim Erkalten ein kleiner Theil der Säure als rothes, krystallinisches Pulver ab. Die Darstellung von Salzen dieser Säure gelang nicht.

Wird die Bryopogonsäure in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, und die gelbrothe Lösung in das 20fache Volumen kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich aus der Lösung allmählich schön rothe Flocken ab, die viel Aehnlichkeit mit der Isobryopogonsäure haben.

Wird die Lösung, aus welcher die Isobryopogonsäure durch Salzsäure abgeschieden wurde, mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser nichts Organisches oder höchstens nur Spuren davon auf, und wird dann die saure Lösung mit Barytwasser neutralisirt und zur Trockne verdunstet, so nimmt Alkohol aus dem Rückstand nichts Bemerkenswerthes auf, während Chlorbaryum zurückbleibt. Die Bryopogonsäure geht somit bei der Behandlung mit Kalilauge vollständig in Isobryopogonsäure über. Andererseits unterscheidet sich die Bryopogonsäure von der Alectorsäure um H_2O, nämlich es ist

Bryopogonsäure	$C_{28}H_{22}O_{14}$
Alectorsäure	$C_{28}H_{24}O_{15}$;

Diese Differenz scheint auf eine nahe Beziehung der beiden Säuren zu einander hinzuweisen.

Evernia furfuracea (L.).

Diese Flechte wurde schon von Zopf[1]) und von mir untersucht. Zopf berichtet in seiner ersten Mittheilung darüber, dass er in der von Laubbäumen stammenden Flechte neben Atranorin Spuren eines in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers gefunden habe. In seiner zweiten bezüglichen Mittheilung führt derselbe an, dass die nun auf Nadelholz gesammelte Flechte neben einem ansehnlichen Gehalt von Atra-

[1]) Ann. Chem. 295, 285; 297, 303; 313, 341.

norin Erythrinsäure und einen als ein Phenol angesprochenen und Everniol genannten Körper enthalten habe.

In meiner darauf folgenden Mittheilung[1]) zeigte ich dann, dass diese Flechte, welche bei Feuerbach und in seiner Umgebung auf Laubbäumen und Bretterzäunen gesammelt war, nur Atranorin enthielt und erlaubte ich mir auf die Unwahrscheinkeit eines Erythrinsäuregehaltes dieser Flechte hinzuweisen.

Zopf hat nun in seiner dritten Mittheilung über diese Flechte zwar eingestanden, dass fragliche Säure keine Erythrinsäure war, aber nun soll die fragliche Substanz neu sein und insbesondere in *Parmelia olivetorum* vorkommen, weshalb Zopf dieselbe Olivetorsäure nennt. Dabei hat aber Zopf übersehen, dass die *Parmelia olivetorum*, wie ich früher[2]) zeigte, mehr oder weniger Lecanorsäure enthält, und dass die Rothfärbung, welche die fragliche Säure mit Chlorkalk zeigt, auf einen Gehalt der Olivetorsäure an Lecanorsäure zurückzuführen ist. Ich glaube kaum fehlzugehen, wenn ich annehme, dass die weitere neue Substanz, welche Zopf bei der Behandlung der Olivetorsäure mit Holzgeist erhielt und Olivetorinsäure nannte, nichts anderes als Orsellinsäuremethylester war.

Die letztere Mittheilung Zopf's über diesen Gegensland machte eine Wiederholung der betreffenden Untersuchung im hohen Grade dringend, um die chemische Litteratur, nach Zopf's eigenen Worten, vor Irrthümern zu schützen. Leider konnte ich in den Besitz dieser Flechte erst kurz vor Abschluss der gegenwärtigen Mittheilung kommen; immerhin dürften aber die bei der Untersuchung dieser Flechte bis jetzt erhaltenen Resultate von Interesse sein.

Die fragliche Flechte wurde auf Nadelholz bei Teinach (Schwarzwald) gesammelt; dieselbe war verhältnissmässig wenig kleiig, meist schmallappig. Die Oberseite der Lappen war weisslich grau, die Unterseite rinnenförmig, schwärzlich.

Die Flechte wurde erst mit Aether extrahirt, dann mit Alkohol (siehe unten). Die ätherische Lösung hatte eine ansehnliche Menge Atranorin abgeschieden; dieselbe wurde noch mit Kaliumbicarbonatlösung genügend gewaschen und so schied

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 455.
[2]) Das. 57, 409, 410.

diese Aetherlösung bei der Destillation noch eine weitere Menge Atranorin ab, während in der letzten Mutterlauge nur grünes Harz gelöst blieb.

Die Kaliumbicarbonatlösung gab nun auf Zusatz von Salzsäure eine reichliche Fällung, welche sich leicht in Aether löste und bei der Destillation der Aetherlösung als ein gelblicher krystallinischer Rückstand zurückblieb. Diese Säure wurde in der zur Lösung erforderlichen geringsten Menge heissen Eisessigs gelöst und nach dem Erkalten die Mutterlauge von dem krystallinisch Ausgeschiedenen durch Absaugen getrennt, dann die Säure in heissem Eisessig gelöst und dazu wenig heisses Wasser gebracht, worauf sich alsbald die Säure in farblosen Nadeln ausschied. Ich nenne diese Säure Evernursäure. Dieselbe enthält kein Krystallwasser und zeigt dementsprechend bei 100° keinen Verlust.

0,2105 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,488 Grm. CO_2 und 0,109 Grm. H_2O.

Hieraus lassen sich zunächst zwei Formeln ableiten, nämlich $C_{19}H_{20}O_7$ und $C_{22}H_{24}O_8$, indess haben die weiteren Versuche für die letztere entschieden.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_8$:	Gefunden:
C	63,44	63,22 %
H	5,82	5,80 „ .

Die Evernursäure bildet kleine weisse Nadeln, welche bei 191°—192° unter Zersetzung schmelzen. Dieselbe löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Aceton, weniger leicht in Chloroform, kaum in kaltem und heissem Benzol, nicht in Petroläther, schwer in kaltem, leicht in heissem Eisessig. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Chlorkalklösung dagegen schwach gelbe Färbung, keinesfalls Rothfärbung. Wird die alkoholische Lösung mit Kalilauge ($^1/_{10}$ n-Lösung) neutralisirt, so ergiebt sich daraus die Zahl 416, welche genau zu der obigen Formel stimmt. Die Evernursäure enthält daher nur eine Carbohydroxylgruppe und ist somit einbasisch. Dieselbe giebt andererseits nach Zeisel's Verfahren mit Jodwasserstoffsäure kein Jodsilber und ist demnach frei von Alkyloxyl; jedoch wird dabei die Säure vollständig zersetzt. Dabei entsteht weder Orcin, noch Betorcinol oder dergleichen; aber auch die Carbo-

hydroxylgruppe wird hierbei eliminirt; wird dann das Reactionsprodukt in Aether gelöst und diese Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung behandelt, so nimmt letztere keine organische Säure auf. Andererseits hinterbleibt beim Verdunsten der Aetherlösung ein bräunlicher Rückstand, der allmählich farblose platte Prismen abscheidet. Der Gesammtrückstand (also nicht diese Prismen allein, die noch nicht frei von der bräunlichen Mutterlauge erhalten werden konnten) giebt in alkoholischer Lösung mit Chlorkalklösung anfänglich eine röthliche, dann intensiv rothe Färbung, die aber bei dem weiteren Zusatz von Chlorkalklösung wie bei Orcin und dergleichen nicht verschwindet, sondern dunkler, missfarbig wird.

In Ammoniak löst sich die Evernursäure mit gelber Farbe und giebt diese Lösung mit Chlorbaryum einen schwachen, flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser löst. Mit überschüssiger Kalilauge färbt sich die Säure erst gelb, dann dunkel und scheint von Barytwasser beim Kochen allmählich unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt zu werden. Ich werde auf diesen Punkt später zurückkommen.

Die fragliche Flechte wurde nach der Aetherextraction noch mit Alkohol nach den Angaben von Zopf extrahirt und dann die Lösung in das doppelte Volumen kalten, destillirten Wassers eingetragen. Es entstand dabei eine schwache Trübung und schieden sich ein paar weisse, anscheinend amorphe Flocken aus, die indess, wie auch die Lösung selbst, mit Chlorkalklösung keinerlei Färbung gaben.

Die vorliegende Flechte war somit frei von der vermeintlichen Erythrinsäure oder Olivetorsäure. Dagegen scheint das von Zopf in dieser Flechte aufgefundene Everniol in der obigen Evernursäure vorzuliegen. Die Gründe, welche Zopf für das Wesen des Everniols als Phenol anführt, dürften von keinem einigermaassen erfahrenen Chemiker als zutreffend bezeichnet werden. Uebrigens bezeichnet Zopf das Everniol als weniger löslich in Aether, als in Alkohol, was für die Evernursäure nicht zutrifft.

Da die fragliche Flechte einerseits leicht beschafft werden kann, andererseits dieselbe erhebliche Mengen Evernursäure enthält, so hoffe ich die vorstehenden Angaben bald ergänzen zu können.

Thamnolia vermicularis (Sw.).

Es wurde früher[1]) gezeigt, dass sich die Thamnolsäure (nicht Thamnolinsäure, wie es l. c. irrthümlich heisst) beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäuse, Methylalkohol und Thamnolinsäure zersetzt:

$$C_{20}H_{16}O_{11} + 3H_2O = 3CO_2 + CH_4O + C_{16}H_{20}O_7.$$

Leider ist die Gewichtsmenge Kohlensäure, welche bei der Analyse der Thamnolinsäure erhalten wurde, nicht richtig notirt worden, indem es 0,1567 Grm. CO_2 anstatt 0,1522 Grm. CO_2 heissen muss, und somit ist

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_7$:	Gefunden:
C	59,22	58,86 %
H	6,23	5,91 „.

Cladonia squamosa (Hoffm.) a) *ventricosa* (Schaer.).

Bei der Squamatsäure, welche aus dieser Flechte erhältlich war, wurde früher[2]) aus Versehen eine Zeile im Druck übergangen. Dieselbe lautet: „Hieraus folgt die Formel für diese Säure zu $C_{19}H_{20}O_9 = C_{18}H_{17}O_8.OCH_3$“, was hiermit nachgeholt werden mag.

Parmelia acetabulum (Neck.) Dub.

Diese Flechte wurde an derselben Stelle wie das frühere Material[3]) gesammelt und mit dem gleichen Resultat untersucht.

Für die in dieser Flechte vorkommende Salazinsäure habe ich es früher unentschieden gelassen, ob dieselbe nach $C_{30}H_{24}O_{16}$ oder nach $C_{28}O_{22}O_{15}$ zusammengesetzt sei. Meine weiteren unten angeführten Versuche haben nun für die erstere Formel, also für $C_{30}H_{24}O_{16}$ entschieden, welche

	verlangt:	gefunden:
C	56,22	56,42 %
H	3,78	3,63 „.

Die Salazinsäure löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe und Chlorbaryum giebt in dieser Lösung eine gallertartige Abscheidung von salazinsaurem Baryum, das sich jedoch auf

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 442. [2]) Das. 62, 450.
[3]) Das. 62, 461.

Zusatz von kaltem Wasser wieder löst. Aehnlich verhält sich Silberlösung zur Auflösung von salazinsaurem Ammoniak.

Wird die Salazinsäure mit mässig verdünnter Kalilauge überschichtet, so wird die Säure rasch unter Rothfärbung verändert, und es scheidet sich schliesslich ein rothes Kaliumsalz in prismatischen Krystallen ab, das keineswegs ein Salz der Salazinsäure ist, wie Zopf[1]) behauptet, sondern das Kaliumsalz eines Zersetzungsproduktes derselben. Man erhält das fragliche Salz, wenn auch nur als flockige breiige Masse, wenn man die Salazinsäure mit überschüssiger Kalilauge in einer Reibschale verreibt.[2]) Nach wenigen Sekunden entsteht ein fast scharlachrother Brei des Kaliumsalzes, das sich mit kaltem Wasser, in welchem es sich nur mässig löst, nachwaschen lässt. Wird die Masse dann in kaltem Wasser suspendirt, so wird durch überschüssige Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure die rothe Säure selbst, die ich Rubidinsäure nennen möchte, abgeschieden, welche eine feurig rothe, dichte, flockige, amorphe Masse bildet, die sich mit kaltem Wasser gut auswaschen lässt.

Uebrigens löst sich die Rubidinsäure in dem Maasse, als sich der Salzgehalt der Lösung vermindert, etwas in der Waschflüssigkeit.

Die Rubidinsäure bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine schön ziegelrothe pulverige Masse, die bei 100° nur minimale Mengen Wasser verliert und beim Verbrennen Spuren von Asche zurücklässt.

0,084 Grm. bei 100° getrocknete aschenfreie Substanz gaben 0,1883 Grm. CO_2 und 0,0365 Grm. H_2O.

Hieraus ergiebt sich für diese Säure die Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$, welche

	verlangt:	gefunden:
C	60,82	61,13 %
H	4,39	4,87 „ .

[1]) Ann. Chem. 295, 232.

[2]) Wird die Salazinsäure mit concentrirter Lösung von Kaliumbicarbonat erwärmt, so wird die Lösung bald roth und gesteht beim Erkalten gallertartig; wird etwas Wasser zugegeben und abermals erwärmt, so scheidet sich das rothe Kaliumsalz in kleine Nadeln ab. Dasselbe ist mit dem durch Zusammenreiben mit Kalihydrat erhaltenen identisch.

Die Rubidinsäure besitzt keinen Schmelzpunkt; in hoher Temperatur wird sie einfach schwarz und zersetzt sich. Sie löst sich wenig in heissem Aether und in Alkohol, frisch gefällt auch etwas in kaltem Wasser. Das flockige Kaliumsalz, wie oben erhalten, bildet ebenfalls eine schön rothe Masse, welche sich in Kalilauge wenig, etwas mehr in reinem Wasser löst.

0,168 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben beim Verbrennen 0,0655 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_{12}K_4$:	Gefunden:
K	17,61	17,51 %.

Wird das Kaliumsalz in Wasser suspendirt und dann die Masse schwach erwärmt, so löst sich zwar das Kaliumsalz, allein die Farbe der Lösung wird, namentlich wenn noch etwas Kalilauge hinzugefügt wird, rasch bräunlich und dann scheidet sich beim Erkalten nicht mehr das schön rothe Salz der Rubidinsäure aus. Salzsäure erzeugt in der verdünnten klar filtrirten Lösung einen braunrothen amorphen voluminösen Niederschlag aus, der ein Zersetzungsprodukt der Rubidinsäure ist. Diese Substanz lässt sich zwar gut mit kaltem Wasser auswaschen, doch löst sich davon merklich in demselben mit gelbbrauner Farbe, welche allerdings dieser Lösung durch Aether entzogen werden kann.

Diese Substanz bildet nach dem Trocknen im Exsiccator schwarze harte Brocken, die sich zu einem schwarzbraunen Pulver zerreiben lassen und beim Verbrennen bis gegen 1,5 % kohlensäurefreie Asche zurücklassen.

0,1945 Grm. bei 100° getrocknete aschenfreie Substanz gaben 0,451 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich für diese Substanz die Formel $C_{28}H_{20}O_{11}$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,13	63,23 %
H	3,75	3,88 „.

Diese Substanz löst sich sehr leicht in verdünnter Kalilauge sowie in Ammoniak, ohne indess in letzter Lösung mit Chlorbaryum einen Niederschlag zu geben.

Die Bildung der Rubidinsäure sowie der letzteren Substanz, welche ebenfalls eine Säure ist, aus der Salazinsäure

dürfte durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden können:

$$\underset{\text{Salazinsäure}}{C_{30}H_{24}O_{16}} = 2CO_2 + \underset{\text{Rubidinsäure}}{C_{28}H_{24}O_{12}}$$

$$\underset{\text{Rubidinsäure.}}{C_{28}H_{24}O_{12}} + O = O_{28}H_{20}O_{11} + 2H_2O$$

Dass beim Erwärmen der Auflösung von Salazinsäure in Kalilauge Sauerstoff absorbirt wird, lässt sich leicht nachweisen; wahrscheinlich ist die Absorption um so grösser, je länger erwärmt wird, so dass die Substanz $C_{28}H_{20}O_{11}$ nur einem gewissen Moment der Oxydation entspricht. Aus diesem Grunde habe ich auch unterlassen, diese Substanz heute mit einem Namen zu versehen.

Das geht nun aus diesen Versuchen hervor, dass sich die Salazinsäure durch ihr Verhalten zu Kalilauge ganz wesentlich von der Bryopogonsäure unterscheidet.

Parmelia glabra Nylander.

Unter *Parmelia olivacea* werden von den Lichenologen mehrere Flechten verstanden, jedoch hat Nylander die *Parm. fuliginosa* davon abgezweigt, weil insbesondere deren Markschicht durch Chlorkalk roth gefärbt wird. Das Gleiche ist der Fall bei der Varietät *glabra*, die weit besser als eine besondere Art aufzufassen ist, wie schon für die *fuliginosa* geschehen.

Thatsächlich zeigt die auf Bäumen gewachsene *Parm. olivacea* im Habitus sowohl, wie in dem bezeichneten Verhalten derartige Unterschiede, dass eine Abgrenzung der *glabra* in eine besondere Art gerechtfertigt erscheint. Indessen erweist sich die Chlorkalkreaction keineswegs bei dieser Flechte von gleich starker Intensität, was auf den verschiedenen Gehalt derselben an färbendem Stoff zurückzuführen ist.

Ich habe nun diese Flechte an zwei Orten gesammelt, nämlich einmal auf Randsteinen in den hiesigen Weinbergen und das andere Mal auf Randsteinen an der Strasse von Calmbach nach Calw, bei Calmbach (Schwarzwald).

Die Flechte von ersterer Herkunft gab eine ätherische Lösung, welche beim Erkalten nichts abschied, dagegen beim Waschen mit Kaliumbicarbonatlösung an diese sehr geringe

Mengen einer Säure abgab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton bei 166° schmolz und sich als identisch mit Lecanorsäure erwies. Die Aetherlösung, welche von dieser Säure befreit war, hinterliess dann bei der Destillation einen grünen Rückstand, der nichts Bemerkenswerthes enthielt.

Ganz anders verhielt sich dagegen die bei Calmbach gesammelte Flechte, welche einen bedeutenden Gehalt an Lecanorsäure ergab. Die aus dem direct erhaltenen Kaliumsalz durch Salzsäure und Aether abgeschiedene Säure wurde aus verdünntem Aceton umkrystallisirt und bildete kleine weisse Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 100° bei 166° schmolzen.

0,2075 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0105 Grm. H_2O.

0,215 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4765 Grm. CO_2. und 0,0895 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,36	5,06 %
	$C_{16}H_{14}O_7$:	
C	60,35	60,44 „
H	4,44	4,66 „.

Während die Flechte von ersterem Standort die Chlorkalkreaction sehr schwach giebt, zeigt dieselbe vom anderen Orte diese Reaction sehr stark. Diese Differenz im Gehalt an Lecanorsäure dürfte bei fraglicher Flechte zweiffellos durch klimatische Einflüsse bedingt sein.

Pannaria lanuginosa Ach.

Diese Flechte wurde bei Todtmoos auf einer Felswand angetroffen, wo sie, auf Moos wuchernd, die ganze Fläche überzog. Dieselbe war durchaus steril. Zur Untersuchung dienten gegen 400 Grm. Flechte.

Die Aetherlösung, welche bei der Extraction dieser Flechte am Rückflusskühler erhalten wurde, hatte eine reichliche Krystallisation von Säuren abgeschieden, von welchen noch mehr durch Waschen der Aetherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung erhalten wurde, während grüner Farbstoff und etwas wachsartige Substanz gelöst blieben.

Aus der Kaliumbicarbonatlösung wurden die Säuren mit Salzsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt; jedoch blieb ein Theil der abgeschiedenen Säuren in Aether ungelöst

und wurde daher abfiltrirt. Die Aetherlösung hinterliess nun bei der Destillation einen bedeutenden krystallinischen Rückstand, der durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol und Vermischen der Lösung mit heissem Wasser gereinigt wurde und schliesslich weisse platte Nädelchen bildete, welche wasserfrei waren und bei 128° schmolzen. Die weitere Untersuchung ergab, dass in dieser Säure Oxyroccellsäure vorlag. Ich gebe von dieser Substanz nur die Analyse.

0,2095 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz gaben 0,495 Grm. CO_2 und 0,190 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_5$:	Gefunden:
C	64,49	64,43 %
H	10,21	10,16 „ .

Ein Theil der Oxyroccellsäure befand sich übrigens in den anfänglichen, sowie in den späteren Aetherausscheidungen. Beide wurden mit einander vereinigt, in Wasser vertheilt und diese Mischung mit Barytwasser versetzt, bis deutlich basische Reaction eingetreten war. Der Eintritt dieser Reaction ist leicht an der spangrünen Färbung zu erkennen, welche die Masse annimmt. Es wurde nun filtrirt und liess sich aus dem reichlichen, gefärbten Niederschlag mittelst Salzsäure und Aether noch eine ansehnliche Menge Oxyroccellsäure abscheiden, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in der angegebenen Weise gereinigt werden konnte.

Die schwach basische Lösung der Pannarsäure, wie ich die zweite Säure dieser Flechte nenne, schied fort und fort kleine Mengen eines grünlich gefärbten Niederschlages ab. Um diese fremde Substanz, welche der Pannarsäure noch anhaftete, gründlich zu entfernen, empfiehlt sich, die Lösung mit Barytwasser zu vermischen und in einem Kolben, vor Luft geschützt, kurze Zeit zu kochen. Es scheidet sich dabei eine gefärbte, etwas schmierige Masse, sowie ganz wenig kohlensaurer Baryt ab und lässt sich nun die Auflösung von pannarsaurem Baryt, welche grünlich gefärbt ist, ohne Schwierigkeit klar filtriren. In dieser noch heissen Lösung erzeugt dann Salzsäure einen krystallinischen flockigen Niederschlag von Pannarsäure. Wird dieselbe dann in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung mit etwa dem gleichen Volumen heissen Wassers vermischt, so krystallisirt nun diese Säure beim Er-

kalten in kleinen weissen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, das bei 100° leicht fortgeht.

I. 0,365 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 100° 0,0445 Grm. H_2O.
II. 0,358 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 100° 0,0430 Grm. H_2O.
III. 0,2235 Grm. lufttrockne Substanz, aus einer verdünnteren Lösung erhalten, gaben bei 100° 0,0375 Grm. H_2O.

0,199 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,442 Grm. CO_2 und 0,077 Grm. H_2O.

0,2195 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4855 Grm. CO_2 und 0,0785 Grm. H_2O.

Daraus ist die Formel $C_9H_8O_4$ für die wasserfreie und $C_9H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$ bezw. $C_9H_8O_4 + 2H_2O$ für die krystallwasserhaltige Säure abzuleiten.

	Berechnet für $C_9H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$ resp. $2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
H_2O	13,05	16,67	12,19	12,29	16,77 %
	$C_9H_8O_4$:				
C	59,97		60,57	60,32	—
H	4,48		4,34	4,01	—

Die Pannarsäure bildet kleine sechsseitige Prismen, welche wasserfrei bei 224° schmelzen. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, wenig dagegen in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Aether, reagirt in alkoholischer Lösung sauer und giebt darin mit wenig Eisenchlorid eine königsblaue Färbung. In Kalilauge, Barytwasser und verdünntem Ammoniak löst sie sich mit gelblicher bis röthlicher Farbe; wird die kalische Lösung an der Luft erhitzt, so färbt sich dieselbe nur wenig dunkler. Auch die barytische Lösung färbt sich an der Luft nur wenig dunkler und scheidet beim Kochen bei Luftabschluss weder kohlensauren Baryt, noch einen sonstigen Niederschlag ab. In concentrirtem Ammoniak löst sich die Säure dagegen mit orangerother Farbe, die später rothbraun wird. Die Auflösung der Säure in verdünntem Ammoniak giebt mit Bleizuckerlösung einen weissen, flockigen Niedelschlag, der jedoch bald röthlich wird, mit Silbersalpeterlösung sofort einen schwarzen Niederschlag und Abscheidung von Metall. Wird die Pannarsäure mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. erhitzt, so tritt anfänglich heftiges Schäumen, jedoch ohne Entwicklung gefärbter Dämpfe ein, während sich die Salpetersäure

gelb färbt und dann beim Erkalten einen gelben, pulverigen, anscheinend krystallinischen Niederschlag abscheidet.

Bemerkenswerth ist namentlich das Verhalten der Pannarsäure zu concentrirter Schwefelsäure; beim Uebergiessen der Pannarsäure mit Schwefelsäure tritt zunächst keine Veränderung derselben ein; sie löst sich nicht einmal. Beim Erwärmen aber löst sich die Säure mit gelber Farbe; diese Farbe wird immer dunkler und schlägt plötzlich in Blau um, indem sich gleichzeitig ein stahlblauer, anscheinlich krystallinischer Niederschlag bildet. Uebrigens habe ich die Bildung von stahlblauen hübschen Krystallen einmal bemerkt, als zufällig die Krystallisation von Pannarsäure aus Alkohol in der Mutterlauge längere Zeit an der Luft stehen blieb. Anscheinend ist diese gefärbte Verbindung ein Chinhydron. Auch die königsblaue Färbung, welche die Pannarsäure mit Eisenchlorid giebt, scheint auf ein Hydrochinonderivat hinzudeuten.

Wird die Pannarsäure mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel erhitzt, so bildet sich kein Jodsilber, und folglich enthält diese organische Säure auch keine Alkyloxylgruppe. Sie kann auch nicht zu Orcin oder dem ähnlichen Körpern in Beziehung stehen, weil sich diese Körper bei dieser Reaction nicht bilden.

Die Darstellung von Salzen der Pannarsäure, die zur Analyse geeignet wären, gelang bis jetzt noch nicht. Da die Pannarsäure sauer reagirt, so wurde deren Acidität durch Kalilauge näher bestimmt, wobei der Werth 175 erhalten wurde. Andererseits wurde nach dem Beckmann'schen Siedepunktsverfahren in alkoholischer Lösung M zu 176 ermittelt, was zur Formel $C_9H_8O_4 = C_8H_7O_2.COOH$ für diese Säure führt, nach welcher $M = 180$ ist.

Die Pannarsäure kommt in der *Pannaria lanuginosa* in reichlicher Menge vor und so hoffe ich, durch die weitere Untersuchung des vorhandenen Materials die vorliegenden Angaben über diese interessante Säure noch wesentlich ergänzen zu können.

Gyrophora polyphylla (L.) Flotow.

Für diese Flechte constatirte Zopf[1]) einen Gehalt an Umbilicarsäure und konnte ich diesen Befund an einem

[1]) Ann. Chem. 300, 337.

Material, das ich[1]) dem inzwischen leider gestorbenen Prof. v. Ahles verdankte, bestätigen. Die Menge dieses Materials betrug nur ein paar Gramm und es ist daher nicht ausgeschlossen, dass fragliche Flechte auch Gyrophorsäure enthielt, welche bei der Reinigung der Umbilicarsäure verloren ging und deshalb übersehen wurde.

Diese Flechte traf ich nun bei Todtmoos an, wo sie auf Felsen und herumliegenden Felsblöcken häufig vorkommt, aber gleichwohl meist in vereinzelten Exemplaren. Im Ganzen konnten 530 Grm. Flechte zusammengebracht werden.

Bei der Aetherextraction der Flechte schied sich aus der Lösung eine krystallinische Masse in verhältnissmässig reichlicher Menge ab, welche gegen 192° schmolz und mit wenig Chlorkalklösung in alkoholischer Lösung eine blutrothe Färbung gab, die auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung wieder verschwand. Die gleiche Farbenreaction, wenn auch weniger intensiv, zeigte der Rückstand, den eine Probe der ätherischen Lösung beim Verdunsten gab.

Aus der vorgenannten krystallinischen Abscheidung wurde durch Behandlung derselben mit Aether eine darin ziemlich schwer lösliche Säure abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen Nadeln erhalten wurde, die bei 200°—202° schmolzen und aus Gyrophorsäure bestanden. Die bei weitem grössere Menge dieser Säure blieb zusammen mit der Umbilicarsäure im Aether gelöst, und wurde nun dieser mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, und diese Lösung mit überschüssiger Salzsäure und Aether, so hinterblieb dann bei der Destillation ein Gemenge von Gyrophorsäure und Umbilicarsäure. Dieses Gemenge wurde in Aceton gelöst und zu dieser Lösung heisses Wasser bis zur beginnenden Krystallisation gebracht; dabei schied sich die Umbilicarsäure zuerst und in Krystallen, die Gyrophorsäure dagegen später und amorph aus. Durch Auflösen dieser amorphen Partie in wenig Alkohol liess sich die letztere Säure ebenfalls in Krystallen erhalten.

0,1715 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3795 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. H_2O.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 478.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,35	60,34 %
H	4,44	4,70 „ .

Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde allerdings nur zu 195° (gegen 200°—202°) gefunden. Dass in derselben thatsächlich Gyrophorsäure vorlag, ging durch Vergleichung derselben mit der Säure aus *Umbilicaria pustulata* hervor. Durch Behandlung dieser Säure mit kochendem Eisessig wurde nur Orsellinsäure erhalten und beim Kochen mit absolutem Alkohol neben kleinen Mengen Orcin Orsellinsäureäthylester.

Was nun die Umbilicarsäure betrifft, welche den Hauptheil des fraglichen Säuregemenges ausmacht, so wurde dieselbe durch wiederholtes Auflösen derselben in heissem Aceton und Vermischen der Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung gereinigt und so in hübschen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 182° erhalten, bei welcher Temperatur gleichzeitig heftiges Schäumen eintrat. In dieser Form zeigte die Säure in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung keine Rothfärbung mehr.

I. 0,201 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4535 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O.

0,220 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,094 Grm. AgJ.

Durch fortgesetztes Auflösen der Säure in heissem Aceton und Vermischen der Lösung mit heissem Wasser gelang es schliesslich, die Säure in schönen Blättchen zu erhalten, welche bei 184,5° unter heftigem Schäumen schmolzen.

II. 0,173 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3905 Grm. CO_2 und 0,077 Grm. H_2O.

0,1730 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,0735 Grm. AgJ.

Obgleich nun die Umbilicarsäure unter dem Mikroskop nicht die geringste Beimengung erkennen liess, auch in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung keine Färbung gab, so enthielt sie doch noch etwas Gyrophorsäure; um diese zu verändern, genügte nur ein zweistündiges Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflusskühler. Dabei wird die Gyrophorsäure zersetzt bezw. in den Orsellinsäureäthylester übergeführt, während die Umbilicarsäure sich nicht veränderte. Es

wurde die Lösung hierauf abgedunstet, der Rückstand in Aether aufgenommen und die Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, wobei die Umbilicarsäure an diese überging, während der Ester, sowie eine kleine Menge Orcin, welche ihre Entstehung einer Nebenreaction verdankte, im Aether gelöst blieben. Die aus dem Kaliumsalz in bekannter Weise abgeschiedene Umbilicarsäure wurde dann aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt und bildete nun hübsche, farblose Blättchen, welche bei 185°—186° unter Schäumen schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether oder Chloroform lösen und in alkoholischer Lösung weder mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung geben, noch beim Kochen mit Alkohol Orsellinsäureäthylester.

III. 0,2055 Grm. bei 100° getrocketer Substanz gaben 0,4665 Grm. CO_2 und 0,087 Grm. H_2O.

0,225 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,1045 Grm. AgJ.

Hieraus leite ich nun für die Umbilicarsäure die Formel $C_{25}H_{22}O_{10} = C_{24}H_{19}O_9(OCH_3)$ ab, welche

	verlangt:	gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,21	61,53	61,56	61,91 %
H	4,61	4,76	4,98	4,75 „
OCH_3	6,43	5,63	5,61	6,14 „.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass die Umbilicarsäure in den Reinigungsstufen I und II noch erheblich Gyrophorsäure enthielt, und dass die Umbilicarsäure von Zopf, weil sie in alkoholischer Lösung mit Chlorkalklösung Rothfärbung zeigte, noch grössere Mengen Gyrophorsäure enthalten haben musste.

Es wurde oben schon das Kaliumsalz der Umbilicarsäure erwähnt; dasselbe wird erhalten, wenn die Auflösung der gyrophorsäurefreien Säure in Aether mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt wird. Dabei scheidet sich das Kaliumsalz in weissen oder schwach röthlichen, mikrokrystallinischen Massen ab. Dieselben wurden mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und an der Luft dann getrocknet.

0,254 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 110° 0,034 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0680 Grm. SO_4K_2.

Das Kaliumsalz der Umbilicarsäure ist hiernach nach der Formel $C_{25}H_{20}O_{10}K_2 + 5H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet:	Gefunden:
2K	12,07	12,02 %
$5H_2O$	13,90	13,38 „ .

Zersetzung der Umbilicarsäure. Bei der Behandlung der Umbilicarsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. wird ausser Kohlensäure und Jodmethyl nur Orcin erhalten. Wird diese Säure mit Barytwasser erwärmt, so erfolgt sehr rasch die Abscheidung von kohlensaurem Baryt; wenn aber die Säure eine halbe Stunde lang mit Barytwasser gekocht wird, so scheidet dann Salzsäure aus der basischen Lösung eine gewisse Menge einer organischen Säure ab. Indess sind die Mengen von kohlensaurem Baryt, welche bei dieser Zersetzung erhalten werden, nach der Zeitdauer des Erhitzens sehr verschieden; der Baryt wurde in Form von Sulfat bestimmt und von diesem bei kurzer Zeitdauer des Erhitzens von 65,3 %, bis zu 102,6 % bei längerem Erhitzen erhalten. Bei der Abscheidung von 1 Mol. CO_2 würden sich 48,4 % SO_4Ba berechnen, bei 2 Mol. CO_2 96,8 % und bei 3 Mol. CO_2 145,2 %. Die Menge von Kohlensäure, welche abgespalten wurde, betrug, wenn nur etwa 10 Minuten lang gekocht wurde, wenig mehr als 1 Mol., bei dreiviertelstündigem Kochen aber über 2 Mol. Salzsäure erzeugte dann in der letzteren Reactionsflüssigkeit noch die Abscheidung einer Säure, während Orcin gelöst blieb, welches der Lösung durch Aether entzogen werden konnte. Die fragliche Spaltsäure hatte viel Aehnlichkeit mit Everninsäure, jedoch sind noch weitere Versuche nöthig, um festzustellen, dass dieselbe auch die genannte Säure ist.

Von besonderem Interesse war die Ermittelung der zuerst entstehenden Spaltsäure. Zu dem Zwecke wurde vortheilhaft, wie zahlreiche Versuche ergaben, in der Weise verfahren, dass 1 Grm. Umbilicarsäure mit 4 Grm. Barythydrat, in 200 Ccm. Wasser gelöst, 10 Minuten lang gekocht und aus der klar filtrirten Lösung die Säure durch Salzsäure abgeschieden wurde. Diese Spaltsäure wurde dann von Neuem mit Barytwasser erhitzt, bis sich die ersten Dampfblasen zeigten, dann die Lösung abgekühlt und nach dem Klarfiltriren mit Salzsäure gefällt.

Diese zweite Behandlung mit Barytwasser hatte nur den Zweck, einen etwaigen Rückhalt von Umbilicarsäure vollends zu zersetzen.

Die Spaltsäure, welche ich Umbilicarinsäure nenne, lässt sich durch Umkrystallisiren aus Essigsäure bequem rein erhalten. Dieselbe enthält kein Krystallwasser und ist nach der Formel $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6(OCH_3)$ zusammengesetzt.

0,202 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4545 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

0,182 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,1285 Grm. AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,41	61,36 %
H	4,86	4,85 „
OCH_3	9,34	9,33 „.

Die Umbilicarinsäure bildet kleine, farblose Nadeln, welche bei 180°, unter Schäumen, schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform und Eisessig lösen und sich aus letzterer Lösung durch Zusatz von heissem Wasser oder aus ersterer durch Verdunsten in Krystallen wieder abscheiden. Die alkoholische Lösung dieser Säure giebt mit wenig Chlorkalklösung keine Färbung, dagegen mit wenig Eisenchlorid eine prächtige violette Färbung.

Die Umbilicarinsäure hat viel Aehnlichkeit mit der früher von mir beschriebenen Ramalsäure, unterscheidet sich aber davon bestimmt durch ihre Löslichkeit, sowie durch ihr Kaliumsalz, das weit löslicher in Wasser ist, als das ramalsaure Kalium. Die Zersetzung der Umbilicarsäure durch Barythydrat erfolgt mithin in der ersten Phase nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Umbilicar-säure}}{C_{25}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Orsellin-säure}}{C_8H_8O_4} + \underset{\text{Umbilicarin-säure}}{C_{17}H_{16}O_7}$$

Die Orsellinsäure zerfällt hierbei sogleich in Kohlensäure und Orcin.

Unlängst wurde von Zopf[1]) aus *Gyrophora vellea* (L.) Ach. neben Gyrophorsäure noch eine zweite Substanz erhalten, die in der ätherischen Mutterlauge der Gyrophorsäure, gerade so, wie wir es oben gesehen haben, gelöst blieb, für neu aus-

[1]) Ann. Chem. 313, 322.

gegeben und Gyrophorin genannt wurde. Die von Zopf beigebrachten Abbildungen der Krystalle und die sonstigen Eigenschaften dieser Substanz sprechen dafür, dass dieselbe, wie ich früher[1]) schon anführte, nichts anderes als Umbilicarsäure ist. Zopf findet zwar den Schmelzpunkt seines Gyrophorins etwas höher (189°), als ich bei der reinen Umbilicarsäure bei normalem Erhitzen ermittelte, allein wenn das Erhitzen rasch gesteigert wird, so findet man auch den Schmelzpunkt der Umbilicarsäure um 2°—3° höher als es sein soll. Das „Gyrophorin" ist daher in der Litteratur zu streichen.

Blastenia arenaria Mass.

Es gelang mir, eine etwas grössere Menge von dieser Flechte zu sammeln als früher[2]) und möchte ich meine damaligen Angaben darüber noch dahin ergänzen, dass das Blastenin auch aus der Lösung, welche bei der Extraction dieser Flechte durch Aether erhalten wird, mit Sodalösung ausgeschüttelt werden kann. Die Aetherlösung hinterlässt hiernach bei der Destillation einen Rückstand, der im Wesentlichen aus einem grünen Harz besteht, in welchem einige farblose Krystalle, die wohl aus Phytosterin bestehen, eingelagert sind.

Das Blastenin ist bestimmt verschieden vom Nephromin, sowie von dem aus dem Rhabarber erhältlichen Emodin. Seine Menge war leider auch diesmal so gering, dass von einer Analyse desselben abgesehen werden musste.

Blastenia percrocata Arnold.

In den Apothecien dieser Flechte wollte Bachmann[3]) mittelst des Mikroskops das Vorkommen von Emodin, also eines Rhabarberstoffes, und Chrysophansäure, d. i. Physcion, nachgewiesen haben.

Von Hrn. Dr. Arnold erhielt ich nun eine kleine Probe von dieser seltenen, anscheinend nur in Tirol vorkommenden Flechte, die grosse Aehnlichkeit mit der vorigen Flechte hat,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 478. [2]) Das. 58, 485.
[3]) Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 21, Heft 1.

so dass schon aus diesem Grunde das Vorkommen von Blastenin in derselben wahrscheinlich war.

Die betreffende Prüfung konnte nur mikroskopisch erfolgen und erwies sich der aus den Apothecien dieser Flechte erhaltene Farbkörper, der mit Blastenin, Emodin und Physcion verglichen wurde, als identisch mit Blastenin. Physcion konnte in dieser Flechte nicht nachgewiesen werden.

Urceolaria scruposa (L.) Ach. *var. bryophila* (Ehrh.).

Diese Flechte wurde auf der Feuerbacher Heide in einer Steinhalde angetroffen.

Aus der betreffenden Aetherlösung hatte sich beim Erkalten nichts abgeschieden; dieselbe gab bei der Behandlung mit Kaliumbicarbonatlösung kleine Mengen von Säuren ab und hinterliess dann bei der Destillation einen grünen Rückstand in geringer Menge, welcher hauptsächlich aus einer Wachssubstanz bestand.

Die aus der Kaliumbicarbonatlösung in bekannter Art erhaltenen Säuren waren krystallinisch und konnte daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren der erhaltenen Abscheidungen aus verdünntem Aceton eine kleine Menge Lecanorsäure abgeschieden werden, welche als solche durch ihren Schmelzpunkt (166°), ihr Verhalten gegen Chlorkalk und Eisenchlorid in alkoholischer Lösung und ihre Form und Löslichkeit erkannt wurde.

Die zweite Säure, welche die Lecanorsäure in dieser Flechte begleitet, schied sich aus der alkoholischen Lösung des Gemenges zuerst und in weissen Flocken ab; deren Menge war aber so gering, dass von einer Untersuchung derselben abgesehen werden musste.

Pertusaria corallina Arnold = *Pertusaria ocellata β. corallina* Kbr. = *Isidium corallinum* Ach.

Diese Flechte habe ich zwischen Calmbach und dem Enzhof, bei Wildbad, gesammelt, wo sie häufig vorkommt, namentlich links von der Kleinenz auf älteren Mauern. Jedoch war dieselbe stets steril.

Aus der Aetherlösung, welche bei der Extraction dieser Flechte erhalten wurde, hatte sich eine mikrokrystallinische

Säure abgeschieden, welche ich Ocellatsäure nennen möchte. Man erhält noch mehr von dieser Säure beim Waschen der Aetherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung, während in der Aetherlösung Chlorophyll und etwas wachsartige Substanz gelöst bleiben.

Die Kaliumbicarbonatlösung färbt sich jedoch in Folge einer fremden Substanz bald rothbraun; es empfiehlt sich, da die gefärbte Substanz sehr schwierig zu beseitigen ist, so rasch als möglich die basische Lösung mit Salzsäure zu übersättigen und die Säure mit Aether zu extrahiren. Durch Umkrystallisiren der Säure aus heissem Eisessig wird dieselbe rein erhalten und bildet dann weisse mikroskopische Krystallaggregate, die kein Krystallwasser enthalten.

0,1521 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,305 Grm. CO_2 und 0,0553 Grm. H_2O.

0,1377 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2755 Grm. CO_2 und 0,0495 Grm. H_2O.

0,2097 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben nach Zeisel's Verfahren 0,1105 Grm. AgJ.

Daraus folgt für die Ocellatsäure die Formel $C_{21}H_{18}O_{12} = C_{20}H_{15}O_{11}(OCH_3)$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	54,56	54,75	54,56 %
H	3,89	4,08	3,92 „
OCH_3	6,71	6,95	—.

Die Ocellatsäure schmilzt bei 208° unter heftigem Schäumen; sie löst sich ziemlich schwer in heissem Eisessig oder Alkohol, kaum darin bei gewöhnlicher Temperatur, kaum in Aether. Ihre alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett. Wird die Säure mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entbindet sie Jodmethyl, liefert indess kein Orcin oder eine dem ähnliche Substanz.

In Kalilauge, Kaliumbicarbonat- und Sodalösung löst sich die Ocellatsäure leicht und wird daraus durch Salzsäure in weissen Flocken niedergeschlagen. Aus der Auflösung der Säure in Kalilauge scheidet indess sich nach kurzer Zeit das Kaliumsalz der Ocellatsäure in hübschen farblosen Nadeln aus; wird jedoch das Salz mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich

darin wohl auf, allein dann scheidet sich eine gelatinöse Masse ab, die sich aber bald mehr oder weniger in Nadeln verwandelt.

Pertusaria communis β. variolosa.

Die Untersuchung dieser Flechte hat, wie ich früher anführte, zu einem Widerspruch mit Zopf[1]) geführt, der, wie ich glaube, dahin seine Aufklärung finden dürfte, dass meine Flechte die *Pertusaria communis β. variolosa var. effusa* Wallr. war, welcher Varietät die *Pertusaria amara* (*Variolaria amara*) zugezählt wird, so dass wir nicht eine, sondern zwei bitter schmeckende Pertusarien haben. Acharius verstand übrigens unter seiner *Variolaria amara* nicht die *Pertusaria communis β. variolosa var. effusa*, sondern irrthümlich die *Pertusaria communis β. variolosa var. discoridea* Pers., welche indess nicht bitter schmeckt.[2])

Die *Pertusaria communis β. variolosa* umfasst übrigens ausser der eben erwähnten Varietät *discoridea* noch die Varietät *orbiculata* Ach., über welche ich nachstehend berichten werde.

Diese Flechte, mit ihrem vollen Namen *Pertusaria communis* DC. *β. variolosa* (Wallr., *var.* 1) *orbiculata* Ach., findet sich häufig auf Buchen und zeichnet sich, wie in ihrem Namen angedeutet, durch kreisförmige Umgrenzungen ihres Thallus aus, die bisweilen recht schön sind. Die zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Flechte wurde auf einer Buche bei dem Schloss Solitude (bei Stuttgart) gesammelt.

Die bei der Extraction dieser Flechte erhaltene Aetherlösung schied beim Erkalten nichts ab, gab aber an Kaliumbicarbonatlösung reichliche Mengen einer Säure ab, während in der Aetherlösung nun nichts Bemerkenswerthes mehr gelöst blieb. Die aus der Kaliumbicarbonatlösung durch Salzsäure und Aether abgeschiedene Säure blieb beim Verdunsten des Aethers als ein wenig gefärbter krystallinischer Rückstand, der durch Auflösen in Aceton und Behandlung dieser Lösung mit Thierkohle leicht vollkommen farblos erhalten werden konnte.

Diese Säure, welche ich Orbiculatsäure nenne, bildet schöne weisse fettglänzende Blättchen vom Schmelzp. 82°. Die-

---

[1]) Ann. Chem. **313**, 335.

[2]) Körber, Systema Lichenum Germaniae, S. 386.

selbe löst sich leicht in Aether, Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol, sowie in Alkalien und Ammoniak und giebt in letzterer Lösung mit Chlorbaryum oder Silbersalpeterlösung keine Fällung. Die alkoholische Lösung der Orbiculatsäure, welche deutlich sauer reagirt, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Säure ist nahezu geschmacklos, verursacht aber gleichwohl nach kurzer Zeit im Schlunde Kratzen und einen etwas anhaltenden Hustenreiz. Sie giebt ferner mit rauchender Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl und wird überhaupt davon bei mehrstündiger Behandlung nicht angegriffen. Die Orbiculatsäure enthält kein Krystallwasser.

0,1912 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,4505 Grm. CO_2 und 0,153 Grm. H_2O.

Hieraus folgt für diese Säure als einfachste Formel $C_{22}H_{36}O_7$

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,02	64,26 %
H	8,81	8,97 „.

Die Bestimmung des Molekulargewichts dieser Säure erfolgte theils nach Beckmann's Siedepunktsmethode, wobei sich in Aceton 412 ergab, theils durch Titration mit Kalilauge, wobei $M = 397$ (ber. 412) gefunden wurde. Die Orbiculatsäure ist demnach einbasisch, enthält also nur eine COOH-Gruppe.

Die Lichenologen nehmen an, dass die vorgenannte Flechte nur auf Rinden, namentlich von Buchen vorkomme, indess habe ich dieselbe auch bei Leonberg auf einer Mauer und zwar auf Sandstein angetroffen. Allerdings war dieselbe nur in den offenbar jüngeren Exemplaren mit den für diese Flechte charakteristischen Umrissen ausgestattet, während sie in ihrer Hauptpartie eine in einander fliessende sorediale Masse bildete. Die Untersuchung dieser Flechte ergab als einzigen Bestandtheil Orbiculatsäure und zwar in ungefähr derselben relativen Menge wie in der auf Buchen gewachsenen Flechte.

Ich schliesse damit meine gegenwärtige Untersuchung ab und bemerke nur noch, dass die Untersuchung der Flechten von mir fortgesetzt wird.

Feuerbach, 28. Mai 1901.

Zur Dissociation der Elektrolyte.

Die chemische Dissociation des Kupfersulfates unter dem Einflusse von Wasser und Temperatur;

von

C. Hensgen.

(Vorläufige Mittheilung.)

1. Seit einer Reihe von Jahren, bereits zu einer Zeit, als man an Ausbau und vielseitige Benutzung physikalisch-chemischer Methoden noch nicht dachte, habe ich bei den Analysen von Lösungen der Neutralsalze, den sogenannten Elektrolyten, Abweichungen in der Zusammensetzung dieser Lösungen gefunden im Gegensatz zu der Zusammensetzung der festen benutzten Neutralsalze.

Diese Abweichungen in dem Verhältniss von Metalloxyd zu Säureanhydrid zeigten sich mir später in einem gewissen Abhängigkeitsverhältniss von der Menge des Lösungswassers einerseits und der Temperatur andererseits und überstiegen zum Theil beträchtlich die Grenzwerthe der Genauigkeit der benutzten gewichtsanalytischen Methoden.

Inwieweit diese Abweichungen meinerseits früher anders gedeutet und verfolgt wurden, werde ich in der ausführlichen Mittheilung später näher erörtern.

An dieser Stelle möchte ich vorläufig vor Allem an dem physikalisch und chemisch vielfach untersuchten Kupfersulfat zeigen, inwieweit die Zusammensetzung der sogenannten Lösungen von dem bisher angenommenen Verhältniss von Metall zu Säure Abweichungen zeigt.

2. Als Ausgangsmaterial für die hier nur zum Theil wiedergegebenen Bestimmungen betreffend den Nachweis einer chemischen Dissociation diente ein reines, vollkommen eisenfreies Sulfat, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus in der Kälte gesättigten Lösungen und Verdunstenlassen des Wassers in grösseren Mengen und in vollkommen klaren Krystallen erhalten wurde.

Ich führe hier einige Analysenwerthe verschiedener so erhaltener Krystallisationen mit auf, soweit sie das Verhältniss

von Basis zu Säureanhydrid betreffen, weil dieselben mir nicht nur für die Beurtheilung der Reinheit als Neutralsalz massgebend waren, sondern auch, weil sie einen Maassstab dafür abgeben, dass bei genauer Einhaltung der für die Bestimmungen erforderlichen Vorsichtsmassregeln (betreffend Quantität von Stoff, Verdünnung, Fällungsmittel, Temperatur u. s. w.) diese vergleichenden Bestimmungen von Cu_2S und $BaSO_4$ zuverlässig sind, um die erhaltenen analytischen Werthe in Milligrammen mit einander in Vergleich ziehen zu können.

Tabelle I. Festes Sulfat $CuSO_4 5H_2O$.

Nr.	in Grammen	bestimmt als Cu_2S	bestimmt als $BaSO_4$	berechnet CuO	berechnet SO_3	CuO verlangt SO_3 [1])	SO_3 verlangt CuO [1])	berechnet auf Mgrm.-Mol.	Mol.-Verhältniss
	—	0,5216	—	0,5214	—	—	0,5226	0,006550	1,0
1	1,6280	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	1,5326	—	0,5256	0,5244	—	0,006564	1,002
	—	0,3334	—	0,3332	—	—	0,3337	0,004186	1,0
2	1,0472	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	0,9786	—	0,3356	0,3351	—	0,004191	1,001
	—	0,4466	—	0,4462	—	—	0,4469	0,005605	1,0
3	1,4008	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	1,3108	—	0,4495	0,4488	—	0,005614	1,001

Gleichgewichtszustand zwischen $CuSO_4 5H_2O$ fest neben gesättigter Lösung.

Tabelle II. Zusammensetzung der Lösungsphase (L_1) nach 8 Tagen (Nr. 4 und 5), nach 3 Tagen (Nr. 6).

Nr.	Temp.	Lösung in Grm.	bestimmt als Cu_2S	bestimmt als $BaSO_4$	berechnet CuO	berechnet SO_3	CuO verlangt SO_3	SO_3 verlangt CuO	berechnet auf Mgrm.-Mol.	Mol.-Verhältniss
		—	0,2827	—	0,2826	—	—	0,2863	0,003502	1,0
4	4°	3,9907	—	0,8398	—	0,2880	0,2842	—	0,005396	1,027
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O=0,18984	54,209
		—	0,1912	—	0,1911	—	—	0,1963	0,002400	1,0
5	4°	2,7591	—	0,5756	—	0,1974	0,1922	—	0,002465	1,027
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O=0,13158	54,825
		—	0,3542	—	0,3540	—	—	0,3590	0,0044472	1,0
6	4°	5,0034	—	1,0531	—	0,3611	0,3560	—	0,0045103	1,014
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O=0,23803	53,523

[1]) Immer auf Neutralsalz bezogen auch in den folgenden Tabellen.

Nach den Löslichkeitsbestimmungen von Brandes und Firnhaber soll bei 4° C. auf $3{,}32\,H_2O$ ein Theil des Salzes gelöst sein. Berechnen wir hiernach die Mengen Salz, bezogen auf die analysirten Mengen der Lösungen, so ergeben sich folgende Differenzverhältnisse.

Tabelle III.

Löslichkeit von $CuSO_4\,5\,H_2O$ bei 4° und Differenzverhältniss im Gehalt.

Nach B. und F. enthalten		4,32 Grm. Lösung	an $CuSO_4\,5\,H_2O$ 1,00 Grm.	Gehalt an CuO	Gehalt an SO_3	CuO: SO_3 = 1:1
es entsprechen somit für	berechnet	—	—	0,2944	0,2961	—
Nr. 4	gefunden	3,9907	0,9238	0,2826	0,2880	—
	Differenz	—	—	0,0118	0,0081	1:068
	berechnet	—	—	0,2036	0,2041	—
Nr. 5	gefunden	2,7591	0,6387	0,1911	0,1974	—
	Differenz	—	—	0,0125	0,0067	1:053
	berechnet	—	—	0,3691	0,3712	—
Nr. 6	gefunden	5,0034	1,1582	0,3540	0,3611	—
	Differenz	—	—	0,0151	0,0101	1:066

Bestimmungen der Löslichkeit durch Eindampfen und Erhitzen der Rückstände auf bestimmte Temperatur, welcher eine bestimmte Zusammensetzung der Rückstände entsprechen soll, und Umrechnung hiernach auf gelöstes Salz, sowie die gewichtsanalytische Bestimmung[1]) nur eines Componenten der Neutralsalze müssen daher immer mehr oder weniger grosse Abweichungen von dem wirklichen Gehalte der Lösungen ergeben und falsche Schlussfolgerungen bedingen.

Auch die Art der Herstellung der gesättigten Lösung allein kann schon verschiedene Gehalte in der Lösung bei derselben Temperatur ergeben.

---

[1]) Titrimetrische Bestimmungen sind bei physikalisch-chemischen Arbeiten überhaupt zu verwerfen, für solche Zwecke sind dieselben nicht bestimmt; ich werde in einer besonderen Arbeit noch darauf zurückkommen.

Die Methode der Sättigung, bei welcher zur Verhütung von Uebersättigung eben bis zum Verschwinden der letzten Theilchen festen Salzes gelöst wird (*a*), giebt einen anderen Gehalt als die über grosser Mengen festen Neutralsalzes bei derselben Temperatur gesättigte Lösung (*b*); die Vorsicht der Vermeidung von Uebersättigung auch hier vorausgesetzt, und wiederum andere Gehalte ergeben sich in der heiss über festem Salz gesättigten und abgekühlten Lösung (*c*) und einer nach der heiss hergestellten Sättigung filtrirten und nach dem Auskrystallisiren erhaltenen Lösung (*d*). In dem zweiten Falle (*b*) muss die saure[1]) Lösung mit dem gegenwärtigen Ueberschuss an festem Salz sich weiter für dieselbe Temperatur in ein Gleichgewicht setzen von einer anderen Zusammensetzung in der Lösungsphase, als letztere nach *a* erhalten wurde. Für *c* und *d* ergiebt sich aber, dass bei der heissen Sättigung über Krystallen die bei jener Temperatur entstehende feste Phase sich viel langsamer beim Abkühlen mit der Lösung wieder in's Gleichgewicht setzt und zum Theil vom auskrystallisirenden Neutralsalz umhüllt wird, für *d* ist dies nach der Filtration überhaupt gar nicht mehr möglich. Lösungen auf solche Art erhalten ergeben daher auch besonders grosse Abweichungen im Gehalte.

Die Interpretation der Löslichkeitscurven für das Kupfersulfat nach den Arbeiten von Étard und Engel ergeben gleichfalls solche, meine Resultate unterstützenden, beobachteten Gleichgewichtsänderungen in den Lösungen, und es ist mir unerklärlich, wie diese doch schon länger als bekannt vorauszusetzenden Arbeiten jener Forscher so wenig Berücksichtigung bei der Beurtheilung der Abweichungen von Untersuchungswerthen physikalisch-chemischer Methoden gefunden haben.

Verdünnung der sogenannten gesättigten Lösung von Kupfersulfat (L_I der Tabelle II) im Verhältniss $L_I = 116{,}0444$ Grm.: 740,0 Grm. H_2O bei 5° und 7,5°.

---

[1]) resp. alkalische Lösung für gewisse andere Salze.

Tabelle IV.

Zusammensetzung der Lösungsphase (L_{II}) nach 10 Tagen.

Nr.	Temp.	Lösung in Grm.	bestimmt als Cu_2S	bestimmt als $BaSO_4$	berechnet CuO	berechnet SO_3	CuO verlangt SO_3	SO_3 verlangt CuO	berechnet in Mgrm.-Mol.	Mol.-Verhältniss
		—	0,1660	—	0,1559	—	—	0,1725	0,0020845	1,0
7	5°	17,2656	—	0,5058	—	0,1735	0,1669	—	0,0021665	1,039
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O=0,9895	450,71
		—	0,3402	—	0,3401	—	—	0,3921	0,0042725	1,0
8	7,5°	33,9146	—	1,0137	—	0,3931	0,3421	—	0,0049100	1,149
			—	—	—	—	—	—	H_2O=1,8418	431,08

Weitere Aenderung dieser Lösungsphase (L_{II}) allein durch Temperaturerhöhung auf 95°.

Tabelle V.

Zusammensetzung der neu entstandenen Lösungsphase (L_{III}) und der zugehörigen festen Phase.

Nr.	Temp.	Lösung in Grm.	bestimmt als Cu_2S	bestimmt als $BaSO_4$	berechnet CuO	berechnet SO_3	CuO verlangt SO_3	SO_3 verlangt CuO	berechnet in Mgrm.-Mol.	Mol.-Verhältniss
		—	0,1774	—	0,1774	—	—	0,1842	0,00222	1,0
9	95°	17,9118	—	0,5404	—	0,1853	0,1784	—	0,00213	1,040
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O=0,9741	438,78
		hellgrün blaues	—	—	0,0204	—	—	0,0091	0,000256	1,0
10	95°	Pulver gelöst in HCl	0,0204	—	—	—	—	—	—	—
			—	0,0268	—	0,0092	0,0205	—	0,000113	0,441

Verdünnung der Lösungsphase L_{II} im Verhältniss L_{II} = 51,0950 Grm. zu 998,0 Grm. H_2O.

Tabelle VI.

Zusammensetzung der neu entstandenen Lösungsphase (L_{IV}) nach 8 Tagen bei 5° und 10°.

Nr.	Temp.	Lösung in Grm.	bestimmt als Cu_2S	bestimmt als $BaSO_4$	berechnet CuO	berechnet SO_3	CuO verlangt SO_3	SO_3 verlangt CuO	berechnet in Mgrm.-Mol.	Mol.-Verhältniss
		—	0,0563	—	0,0562	—	—	0,0817	0,000706	1,0
11	5°	169,6216	—	0,2396	—	0,0822	0,0566	—	0,001026	1,453
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O = 9,407	13324,36
		—	0,0427	—	0,0426	—	—	0,0604	0,000535	1,0
12	10°	128,4934	—	0,1817	—	0,0623	0,0428	—	0,000778	1,454
			—	—	—	—	—	—	H_2O = 7,126	13319,62

Aenderung der Lösungsphase (L_{IV}) durch Temperaturerhöhung auf 95°.

Tabelle VII.

Zusammensetzung der neu entstehenden Lösungsphase (L_V) sowie der ausgeschiedenen festen Phase.

Nr.	Temp.	Lösung in Grm.	bestimmt als Cu_2S	bestimmt als $BaSO_4$	berechnet CuO	berechnet SO_3	CuO verlangt SO_3	SO_3 verlangt CuO	berechnet in Mgrm.-Mol.	Mol.-Verhältniss
		—	0,0240	—	0,0239	—	—	0,0266	0,0003002	1,0
13	—	55,4110	—	0,0818	—	0,0268	0,0242	—	0,000334	1,112
		—	—	—	—	—	—	—	H_2O=3,0729	10236,1
		feste abgeschiedene Phase in HCl gelöst	0,0017	—	0,0017	—	—	—	0,00002135	1,0
14	—		—	—	—	—	—	—	—	—
			—	0,0026	—	0,0009	—	—	0,00001124	0,526

Für andere Temperaturen sowie weitere variirende Verdünnungen werde ich in der ausführlichen Mittheilung die Belege bringen.

3. Was hier in dieser vorläufigen Mittheilung für das Kupfersulfat nachgewiesen ist, werde ich auch für Neutralsalze aus allen Gruppen der Metalle, sowohl der Sauerstoff- als auch Wasserstoffsäuren nachweisen. Es berechtigt mich dazu ein zahlreiches Analysenmaterial, das sich im Laufe der Jahre

bei verschiedenen Arbeiten, die aber andere Zwecke verfolgten, ansammelte.

Aus diesem Grunde ist es aber nöthig, diese analytisch erhaltenen Abweichungen noch zu ergänzen und in eine übersichtlichere Form einzukleiden, wie ich es in dieser Mittheilung für einige Zahlenwerthe beim Kupfersulfat für zweckentsprechend hielt. Bei der Umrechnung der analytischen Werthe habe ich aus besonderen Gründen für die Sauerstoffsalze einer Trennung in Basis und Säureanhydrid den Vorzug gegeben, selbst auf die Gefahr hin, ultraconservativer Anschauungen bezichtigt zu werden.

Das allgemeine Walten des Gesetzes der Massenwirkung ist vielfach zu sehr ausser Betracht gelassen worden, und was, betreffend die Dissociation durch Wasser, für die Neutralsalze von Hg, Bi, Sb, Sn, Fe allgemein zugegeben wird, lässt sich nicht nur da, wo Abweichungen wie bei den Neutralsalzen von Cu, Zn, Mg, Ca u. s. w. beobachtet worden sind, weiter nachweisen, sondern mit den uns zur Zeit zur Verfügung stehenden gewichtsanalytischen Methoden bis zu den Salzen der Alkalien hin verfolgen, und ich stehe nicht an, diese chemische Dissociation durch Wasser für eine allgemeine Eigenschaft der Neutralsalze zu halten und werde hierauf und auf die engen Beziehungen der Grösse dieser Dissociation zu der Stellung der Metalle im natürlichen System der Elemente noch zurückkommen.

4. Für alle Neutralsalze, bei denen eine chemische Dissociation durch Wasser nachweisbar ist, entsprechen daher die Formeln, welche den aus physikalisch-chemischen Untersuchungen gewonnenen Zahlenwerthen zu Grunde liegen, nicht den thatsächlichen Verhältnissen.

Von den theoretisch wichtigen Bestimmungen des osmotischen Druckes liegt bei der Schwierigkeit experimenteller Bestimmungen nur wenig Material bis jetzt vor, dagegen sind zahlreiche nicht minder wichtige Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit vorhanden und theoretisch weiter verwerthet worden.

Nun ist aber in der Formel

$$\lambda = \frac{k}{c},$$

welche der Berechnung des molekularen Leitungsvermögens zu Grunde liegt, Voraussetzung, dass die Werthe von c dem Gehalte eines Grammäquivalentes gelösten Neutralsalzes in 1000 Ccm. Wasser oder bei einer bestimmten Verdünnung dieser Normallösung dem hiernach zu berechnenden Gehalt an Neutralsalz entsprechen. In Wirklichkeit enthalten aber die Lösungen eine geringere Menge an Componenten und zugleich in einem dem Neutralsalz nicht entsprechenden Molekularverhältnisse. Dass nun bei einer so empfindlichen Methode, wie die der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (siehe die Untersuchungen der Bestimmung der Leitfähigkeit reinen Wassers) ein thatsächlicher Ueberschuss an freier Säure oder Alkali die Werthe der Leitfähigkeit der Elektrolyte auch ganz wesentlich beeinflussen muss, und dass ferner weiter bei der Beziehung der erhaltenen Werthe der Leitfähigkeit auf den in der Formel

$$\lambda = \frac{k}{c}$$

angenommenen, aber in Wirklichkeit anderen Gehalt der Lösungen die Berechnung eines molekularen Leitungsvermögens gar nicht möglich ist, liegt auf der Hand. Auf die Erklärung der Entstehung von Unregelmässigkeiten in den Zahlenreihen der Leitfähigkeitsbestimmungen, der Bildung von Maximas u. s. w. komme ich später noch ausführlich zurück. Was ich hier etwas eingehender für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit behandelt habe, gilt natürlich auch für jeden mittelst anderer physikalisch-chemischer Methoden erhaltenen Werth, sofern demselben Formeln zu Grunde liegen, welche den Gehalt einer Normallösung oder einer bestimmten Verdünnungsform derselben zur Voraussetzung haben.

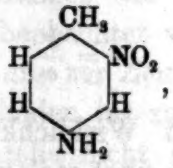
Aus den Folgen dieser chemischen Dissociationen ergiebt sich aber weiter, dass die Acidität oder Alkalität solcher Lösungen auch eine ungezwungenere und den bisher gewohnten Anschauungen gerecht werdende Erklärung findet, als wie mittelst der Hypothese der hydrolytischen Dissociation, wonach doch nicht unbeträchtliche Mengen an Basis und Säure bezw. Metall und Säureradical frei und zwar in äquivalentem Verhältniss neben einander in der Lösung vorhanden sein sollen

und von welchen das Vorherrschen des einen Componenten die saure oder alkalische Reaction der Lösung bedingen soll.

Auch für eine Reihe von Gleichgewichtsuntersuchungen ergiebt sich nach meinen Bestimmungen, dass die angegebenen Zusammensetzungen für die festen Phasen und die Lösungsphasen unmöglich richtig sein können.

Plettenberg in Westphalen.

Ueber einige Azoderivate des m-Nitro-p-toluidins,



von

K. Elbs und B. Schwarz.

Bei der elektrolytischen Reduction von m-Nitro-p-Toluidin in schwach alkalischer Lösung nach bekanntem Verfahren[1]) erhält man neben etwas m-Toluylendiamin je nach der zugeführten Strommenge hauptsächlich p-Diamino-o-Azoxytoluol, = Azotoluol oder = Hydrazotoluol.[2]) Die Gewinnung des Azoderivates machte seiner Zeit Schwierigkeiten, weil es stets gemengt mit Azoxyderivat erhalten wird und eine genügende Trennung anfänglich nicht gelang, trotzdem beide Stoffe schon aus Veröffentlichungen von Buckney[3]) bekannt waren.

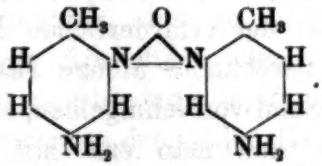
p-Diamino-o-Azoxy- und -Azotoluol bilden nämlich mit einander Mischkrystalle, wesshalb eine Trennung durch fractionirte Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln

---

[1]) Elbs u. Kopp, Z. f. Elektroch. 5, 108.
[2]) Elbs u. Schwarz, das. 5, 113.
[3]) Buckney, Ber. 11, 1453.

nur geringe Mengen des einen oder des anderen oder beider Bestandtheile in reinem Zustande, die Hauptmasse aber als einheitlich aussehende Gemische liefert. Die beständigste dieser Mischungen krystallisirt aus verdünntem Weingeist in hellziegelrothen Nadeln vom Schmelzp. 132°—133° und lässt sich leicht erhalten durch Zusammengiessen heisser alkoholischer Lösungen von Diaminoazotoluol vom Schmelzp. 157° (vorwiegend) mit Diaminoazoxytoluol vom Schmelzp. 148° (untergeordnet). Eine Trennung der beiden Stoffe gelingt mittelst ihrer salzsauren Salze, eine Reinigung des Azoderivates durch Behandlung mit Schwefelsäure, wodurch das beigemengte Diaminoazoxytoluol in Diaminooxyazotoluol umgelagert wird, ein Weg, den Nölting und Fourneaux[1]) mit Erfolg zur Trennung des m-Diaminoazobenzols von beigemengtem m-Diaminoazoxybenzol eingeschlagen haben.

p-Diamino-o-Azoxytoluol,



Krystallisirt am leichtesten beim Abkühlen seiner Lösung in siedendem Wasser und bildet goldgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 148°—148,5°. Löst sich leicht in siedendem, mässig in kaltem Alkohol, mässig in siedendem, schwer in kaltem Wasser; ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Krystallisirt aus allen Lösungsmitteln in gelben Nadeln.

Salzsaures Diaminoazoxytoluol fällt allmählich in blassgelben, glänzenden, viereckigen Blättchen aus, wenn man die freie Base mit wenig verdünnter Salzsäure kocht, filtrirt und das Filtrat mit rauchender Salzsäure nach und nach versetzt. In durchsichtigen braunen Nadeln, welche sich aus senkrecht zur längsten Axe des Krystalls über einander geschichteten Blättchen aufbauen, erhält man das Salz, wenn man die Base in möglichst wenig siedender sehr verdünnter Salzsäure (unter 1,04 spec. Gew.) löst und langsam erkalten

[1]) Ber. 30, 2938, 4. Abschnitt.

lässt. Die Verbindung schwärzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_4O.2HCl$:	Gefunden:
Cl	21,34	21,48 %.

Das Platindoppelsalz des Diaminoazoxytoluols fällt aus einer warmen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als blassgelber Niederschlag, der aus flachen, mikroskopischen Nadeln besteht und in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist.

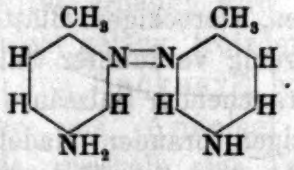
In der bei 110°—120° getrockneten Verbindung wurde gefunden:
29,1 %, 29,1 %, 29,0 % Pt,
während sich für $C_{14}H_{16}N_4O.H_2PtCl_6$ berechnet 29,2 %.

Schwefelsaures Diaminoazoxytoluol krystallisirt in langen gelblichweissen Nadeln, wenn eine siedende Lösung der Base in sehr verdünnter Schwefelsäure langsam erkaltet.

p-Diacetyldiamino-o-Azoxytoluol. Löst man freie Base bei 50°—60° in der erforderlichen Menge Eisessig und tropft ungefähr die berechnete Menge Essigsäureanhydrid zu, so scheidet sich ein Sand von lehmgelben, stark lichtbrechenden Krystallkörnern aus, den man erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether wäscht und bei 110° trocknet. Die Krystalle sind in den üblichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich, ohne Anwendung von Druck kaum verseifbar und schmelzen bei 280°—281° unter Gasentwicklung.

Ohne weitere Reinigung gewonnene Substanz ergab 63,8 % C, 6,0 % H,
Für $C_{18}H_{20}N_4O_3$ berechnen sich . . . . . 63,5 % C, 5,9 % H.

p-Diamino-o-Azotoluol,



Dunkelrothe Nadeln oder bronzefarbige Blättchen aus Alkohol; Schmelzp. 158°—159°. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich reichlich in heissem Wasser, mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol; leicht löslich in Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	70,0	70,2 %
H	6,7	6,7 „
N	23,4	23,3 „.

Am bequemsten erhält man reines Diaminoazotoluol durch Oxydation des leicht rein zu gewinnenden Diaminohydrazotoluols; man löst dieses in siedendem Alkohol, setzt einige Tropfen Natronlauge zu, füllt die Lösung in eine Waschflasche, saugt etwa eine Stunde lang Luft hindurch, destillirt mindestens die Hälfte des Alkohols ab und lässt krystallisiren.

Salzsaures Diaminoazotoluol stellt man dar, indem man die freie Base mit wenig sehr verdünnter Salzsäure aufkocht, erkalten lässt, filtrirt und den Filterinhalt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dünne, glänzende, hellbraune, scharf zugespitzte Blättchen, einzeln oder zu Büscheln verwachsen; die Krystallmasse fällt beim Trocknen sehr zusammen und zeigt Silberglanz, ähnlich wie Benzidin. Das Salz schwärzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Die verschiedene Löslichkeit der salzsauren Salze der Azoxy- und der Azoverbindung gestattet eine befriedigende Trennung eines Gemisches der beiden Basen, wie man es immer erhält, wenn man durch elektrolytische Reduction des m-Nitro-p-Toluidins[1]) p-Diamino-o-Azotoluol herstellen will.

---

[1]) Man gewinnt dieses Nitrotoluidin am besten nach der Vorschrift von Nölting und Collin (Ber. 17, 263), wobei wir aber einige kleine Abänderungen bequem gefunden haben; es sei deshalb das Verfahren hier angegeben: Man löst 100 Grm. p-Toluidin in 2 K. concentrirter Schwefelsäure, kühlt diese Lösung mit Eis und Kochsalz und lässt, wenn die Temperatur einige Grad unter Null gesunken ist, langsam eine Mischung von 75 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) und 300 Grm. concentrirter Schwefelsäure zufliessen, wobei die Temperatur höchstens + 5° erreichen darf. Nach einigen Stunden giesst man ohne Kühlung unter Rühren diese Mischung in 4 Lit. Wasser, so dass die Temperatur auf 40°—50° steigt. Nach etwa 12stündigem Stehen in der Kälte (womöglich unter + 10°) hat sich an der Oberfläche eine dicke, krystallinische Schicht abgeschieden, die fast weiss ist und aus schwefelsaurem Nitrotoluidin besteht. Man saugt ab, verdünnt die Mutterlauge auf 15 bis 20 Liter und scheidet durch annähernde Neutralisation mit Soda noch etwas Nitrotoluidinsulfat ab. Das Gesammtsulfat löst man unter Erwärmen bis 65° in viel Wasser, schöpft etwa auf der Oberfläche sich zusammenballendes Harz ab (oberhalb 65° ballt auch das noch ungelöste

In 100 Ccm. verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,045 (Mischung aus 3 Rth. Wasser und 1 Rth. concentrirter Salzsäure) lösen sich

	bei 20°	bei 100°
salzsaures Diaminoazoxytoluol	0,264 Grm.	2,502 Grm.
salzsaures Diaminoazotoluol	0,012 Grm.	0,168 Grm.

Man kocht demgemäss das Basengemisch mit soviel Salzsäure vom spec. Gew. 1,04—1,05, bis gerade Lösung eintritt und lässt erkalten, wobei sich ein rothbraunes krystallines Pulver absetzt. Die davon abgesaugte Mutterlauge macht man schwach ammoniakalisch und fällt dadurch citrongelbe Flocken von Diaminoazoxytoluol, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind. Der rothbraune Rückstand, in siedendem Wasser gelöst und während des Abkühlens ammoniakalisch gemacht, liefert rothe Flocken, deren Lösung in siedendem Alkohol reines krystallisirtes Diaminoazotoluol giebt.

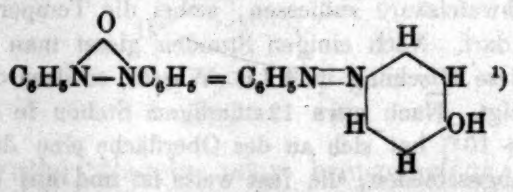
Das Platindoppelsalz des Diaminoazotoluols lässt sich genau in derselben Weise gewinnen wie dasjenige der Azoxyverbindung; es ist ein hellbraunes, nicht deutlich krystallines Pulver.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_4.H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	29,9	29,7 %.

Auch das schwefelsaure Salz des Diaminoazotoluols kann man auf dem nämlichen Wege wie die entsprechende Azoxyverbindung erhalten. Mikroskopische, zu Büscheln verwachsene, hellbraune Nadeln.

Diaminooxyazotoluol.

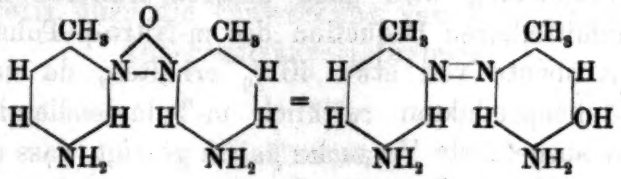
Concentrirte Schwefelsäure lagert in der Wärme Azoxybenzol in p-Oxyazobenzol um:



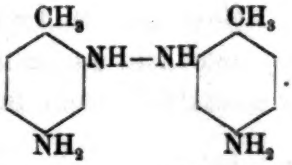
Sulfat sich zu Klumpen) und neutralisirt mit Sodalösung von 65°. Nach dem Erkalten hat sich die freie Base theils flockig, theils in Blättern oder Nadeln ausgeschieden. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liefert etwa 100 Grm. reines m-Nitro-p-toluidin.

[1]) Wallach, Ber. 13, 525; 14, 2617.

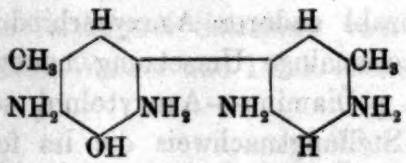
Für eine Anzahl anderer Azoxyverbindungen mit freier p-Stellung ist eine analoge Umsetzung nachgewiesen und sie gelingt auch beim p-Diamino-o-Azoxytoluol, so dass man wohl ohne besonderen Stellungsnachweis die im folgenden Schema versinnlichte Umlagerung annehmen darf:



Trocknes, reines Diaminoazoxytoluol wird in der erforderlichen Menge lauwarmer, reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst und etwa $^1/_4$ Stunde lang auf 100°—105° gehalten. Bei 40°—60° beginnt die molekulare Umlagerung, was sich kundgiebt durch das Dunkelwerden der vorher klar rothgelben Lösung. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in das doppelte Vol. Wasser, wodurch schwefelsaures p-Diamino-m-Oxy-o-Azotoluol in mikroskopischen Nädelchen als hellbraunes Pulver sich langsam abscheidet. Das in kaltem Wasser fast unlösliche Salz krystallisirt aus siedendem Wasser in dunkelrothbraunen, glänzenden Blättchen. Zur Gewinnung der freien Base kocht man das rohe, abgesaugte Salz mit verdünntem wässrigem Ammoniak am Rückflusskühler, bis fast alles mit tiefrother Farbe sich gelöst hat, neutralisirt die filtrirte und gekühlte Lösung annähernd mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt die ausgefällten hellrothen Flocken aus heissem wässrigem Alkohol um. Man erhält so das reine p-Diamino-m-Oxy-o-Azotoluol in glänzenden, tiefrothen Nadeln mit blaugrünem Flächenschimmer; bei 176°—178° schmelzen sie unscharf unter Zersetzung und starker Aufblähung. Die Verbindung ist als Abkömmling eines o-Aminophenols nicht sehr beständig; beim Aufbewahren sinkt ihr Schmelzpunkt binnen kurzer Frist beträchtlich.

p-Diamino-o-Hydrazotoluol,  .

Diese als Ausgangsmaterial für das m-Diamino-o-Tolidin,



wichtige Verbindung wird nach unseren früheren Angaben[1]) bei der unmittelbaren Reduction des m-Nitro-p-Toluidins nur in einer Ausbeute von etwa 40 % erhalten, da sich ausser anderen Nebenprodukten reichlich m-Toluylendiamin bildet. Inzwischen ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass die Hydrazoverbindung durch Reduction der Azoxy- oder Azoverbindung oder eines Gemisches beider mit über 80 % der berechneten Ausbeute entsteht. Man verfährt folglich in der Weise, dass man erst den Nitrokörper zu einem Gemische von Azoxy- und Azokörper reducirt (auf 10 Grm. Nitrotoluidin Zufuhr von 7 A.-St.), die Kathodenflüssigkeit mit Wasser fällt, den abgesaugten Niederschlag in 40- bis 50procent. Alkohol unter Zusatz von etwas essigsaurem Natrium wieder löst und diese Lösung weiter reducirt. Durch diese Behandlung sind die Produkte der nicht in der Azorichtung verlaufenden Reduction ausgeschaltet.

Giessen, im März 1901. Physikalisch-chemisches Univ.-Laboratorium.

---

[1]) Z. f. Elektroch. 5, 113.

Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.[1])

VI. Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester;

von

H. Erdmann.

Als ich meine Beobachtungen über Methylenanthranilsäuremethylester[2]) dem Druck übergab, hatte ich noch keine Kenntniss von den ebenfalls kürzlich in diesem Journal veröffentlichten[3]) Versuchen Mehner's, der in dem Reactionsprodukt zwischen Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester unter ganz ähnlichen Bedingungen — der von Mehner gemachte Alkoholzusatz konnte doch kaum als ausreichende Ursache für einen völlig anderen Reactionsverlauf gelten — zwei verschiedene Krystallformen bemerkte, aus denen durch Umkrystallisiren und Trocknen über Schwefelsäure laut Analyse und Molekulargewichtsbestimmung eine durch Zusammentritt zweier Moleküle Anthranilsäuremethylester mit einem Molekül Formaldehyd unter Wasseraustritt entstandene Verbindung isolirt wurde, der der Entdecker die Constitution eines Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters

$$CH_2\begin{cases}NH-C_6H_4COOCH_3\\NH-C_6H_4COOCH_3\end{cases}$$

zuschreibt. Die anscheinend so einfache Reaction zwischen Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester kann also offenbar in sehr verschiedener Weise verlaufen.

Ich habe daher meine im Jahre 1899 ausgeführten Versuche über diesen Gegenstand nach Kenntnissnahme der Mehner'schen Veröffentlichung wiederholt und möchte über das Ergebniss schon jetzt kurz berichten, um nicht zwei scheinbar widersprechende Litteraturangaben ohne Erklärung neben einander stehen zu lassen.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] (1900) **61**, 225, 228, 233; (1901) **63**, 385, 392.
[2]) Das. (1901) **63**, 387. [3]) Das. (1901) **63**, 244.

Die Condensation wurde, wie ich meinen älteren Aufzeichnungen entnehme, damals zunächst mit kleinen Mengen (5 Ccm. geschmolzener Anthranilsäuremethylester) unter Eiszusatz ausgeführt; die durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhaltenen grossen compacten Krystalle, deren Analyse gar keine Schwierigkeiten bereitete und gut auf die Formel des Methylenanthranilsäuremethylesters stimmende Zahlen lieferte[1]), schmolzen bei 113°. Schon damals wurde beobachtet, dass der Schmelzpunkt des Rohproduktes sich durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist (feine, seidenglänzende, concentrisch gruppirte, sich leicht verfilzende Nadeln vom Schmelzp. 115°—118°; auch Mehner, der bei Gegenwart von Alkohol arbeitete, beobachtete ein Gewirr feiner Nadeln vom Schmelzp. 118°—120°) ungewöhnlich erhöhte. Auf diesen Umstand, der jetzt nach der Publikation Mehner's Bedeutung gewinnt, wurde damals ebenso wenig Gewicht gelegt wie auf die weitere Thatsache, dass bei der Ausführung im grösseren Maassstabe auch aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff Krystalle erhalten werden, deren Schmelzpunkt sich dem von Mehner angegebenen nähert. Ich ziehe jetzt das letztgenannte Lösungsmittel vor, nachdem sich herausstellte, dass die bei Sommertemperatur abgesaugten Produkte in Chloroformlösung selbst beim Verdunsten im Eisschrank mitunter verharzten. Aus je 10 Grm. eines im grösseren Maassstabe hergestellten Rohproduktes erhielt ich durch Lösen in 52 Ccm. heissem Schwefelkohlenstoff und Krystallisirenlassen im Vacuum (Luftzutritt ist beim Umkrystallisiren dieser Körper möglichst zu vermeiden) 7,5 Grm. sehr schöne glasglänzende Krystalle, die bei 117° schmolzen. Zerreibt man diese, so wird der Körper in so hohem Grade elektrisch, dass sich das Pulver nur äusserst schwer behandeln lässt. Dieses Verhalten, von welchem Mehner nichts erwähnt, ist für diese Substanz äusserst charakteristisch.[2]) Ihre Analyse stimmte auf ein Additionsprodukt von einem Molekül Formaldehyd mit 2 Mol. An-

[1]) Auf S. 388 meiner Abhandlung in dies. Journ. soll es natürlich auf Zeile 8 von oben statt „0,0117 Grm. CO_2" heissen: „0,4117 Grm. CO_2".

[2]) An einer stickstoffhaltigen Substanz scheinen so stark elektrische Eigenschaften bisher noch nicht beobachtet zu sein, wohl aber z. B. an der Lobarsäure $C_{24}H_{26}O_8$ durch Knop (Chem. Centralbl. 1872, III, 173) und Zopf (Ann. Chem. (1901) 317, 134).

thranilsäuremethylester; noch besser freilich auf einen durch Oxydation entstandenen Körper $C_{17}H_{18}N_2O_5$.

I. 0,1557 Grm. Krystalle gaben 0,3504 Grm. CO_2 u. 0,0768 Grm. H_2O.
II. 0,1559 Grm. ebenso gaben 0,3541 Grm. CO_2 und 0,0719 Grm. H_2O.
III. 0,1749 Grm., 60 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3919 Grm. CO_2 und 0,0890 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_5 = 329{,}8$:	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_5 = 327{,}8$:
C	61,56	61,38	61,01	61,12	61,79 %
H	6,08	5,52	5,16	5,69	5,49 „ .

Das Produkt scheint sich also von dem Mehner'schen Körper nur durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser zu unterscheiden, welches aber bei mehrtägigem Trocknen des feingepulverten Körpers im Vacuum über Schwefelsäure nicht entwich. Unter welchen Umständen dieses Molekül Wasser fortgeht, vermag ich noch nicht anzugeben; ältere Produkte gaben noch höhere Zahlen für Kohlenstoff als Anelyse II. Die von Mehner mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung kann ich bestätigen. Die Versuche wurden nach einer von mir in Gemeinschaft mit M. v. Unruh ausgearbeiteten Weise[1]) im Weinhold'schen Vacuumgefäss in Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt und ergaben:

Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:
= 312	310,2 %
—	298,5 „
—	296,1 „
—	301,4 „
—	292,3 „
—	298,5 „
312	300 (Mittel).

Während ich nach dieser Richtung hin die Angaben Mehner's vollkommen bestätigen kann, ist dies nicht der Fall bezüglich seiner Behauptung, dass der als Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester angesprochene Körper bei 100° bereits allen Formaldehyd abspalte; ein so glatter

[1]) Die Einzelheiten dieser Methode werden demnächst in der „Zeitschrift für anorganische Chemie" veröffentlicht.

Zerfall würde auch mit der von Mehner angenommenen Constitution schwer vereinbar sein. Das aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte Produkt von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ gab mir in der That beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr wenig Formaldehyd, kaum $^1/_{15}$ der berechneten Menge. Glatt ging dagegen die Synthese, selbst bei Gegenwart überschüssigen Formaldehyds, in verdünnter Lösung von statten: 1,241 Grm. Anthranilsäuremethylester verbrauchten bei dreistündigem Schütteln, wie durch Zurücktitriren ermittelt wurde, 0,1285 Grm., während sich 0,124 Grm. Formaldehyd berechnen.

Auf Grund meiner bisherigen Versuche glaube ich, wenn auch noch mit Vorbehalt, Folgendes als den wahrscheinlichen Verlauf der Reaction zwischen Formaldehydlösung und Anthranilsäuremethylester ansehen zu dürfen:

Erste Phase: Ein Molekül Formaldehyd verbindet sich unter Wasseraustritt mit einem Molekül Anthranilsäuremethylester $C_8H_9NO_2$ zu Methylenanthranilsäuremethylester $C_9H_9NO_2$;

Zweite Phase: Zwei Moleküle Methylenanthranilsäuremethylester reagiren mit zwei Molekülen Wasser unter Austritt eines Moleküls Formaldehyd, wodurch der Körper $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ entsteht;

Dritte Phase: Unter noch nicht genau bekannten Umständen verliert der Körper $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ ein Molekül Wasser und geht in die von Mehner beschriebene Substanz $C_{17}H_{18}N_2O_4$ über.

Diese drei Phasen lassen sich schwer auseinander halten, und da die drei Endprodukte sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen und sich beim Erkalten oder Verdunsten der Lösungsmittel zu schönen, anscheinend ganz homogenen Mischkrystallen vereinigen, so erklären sich leicht die analytischen Schwierigkeiten, mit denen auch Mehner zu kämpfen gehabt hat.

Halle a. S., den 14. Juni 1901.

Bildung von ana-Nitrochinolin aus Metanitranilin;

von

Herman Decker.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau. Abtheilung von Prof. Markownikoff.)

Während m-Nitroanilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol nach La Coste[1]) blos Phenanthrolin liefert, fanden Claus und Stiebel[2]), dass beim Ersatz des Nitrobenzols durch Pikrinsäure meta-Nitrochinolin in Ausbeuten von etwa 10 % entsteht; daneben soll Phenanthrolin sich gebildet haben, doch ist es von Claus und Stiebel nicht unzweideutig charakterisirt worden. Neuerdings will Knuepel[3]) durch Anwendung von Arsensäure als Oxydationsmittel bessere Ausbeuten der meta-Verbindung erhalten haben, ohne jedoch genaue Zahlen für diesen Fall zu geben. Ich hatte Gelegenheit, mich von der Vorzüglichkeit der Knuepel'schen Methode bei Darstellung von para-Nitrochinolin zu überzeugen, und wählte natürlich auch zur Darstellung von meta-Nitrochinolin, das ich als Ausgangsmaterial für eine Arbeit brauchte, als Oxydationsmittel Arsensäure.

Die nach Knuepel's Vorschrift bereitete Rohmasse wurde mit etwa 2 Vol. Wasser verdünnt und zur Reinigung von den die Extraction erschwerenden Harzmassen entweder mit essigsaurem Natron und chromsaurem Kali oder mit Salpeter einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann in den Extractionsapparat gebracht und bis zur schwachsauren Reaction mit Ammoniak abgestumpft (dabei werden die Harze zum Theil oxydirt, während Nitrochinolin nicht angegriffen wird). Es wird nun mit Aether extrahirt und das getrocknete und gepulverte Extract nun im Soxhlet'schen Apparat mit Petroläther ausgezogen. Derselbe färbt sich gelb, trübt sich und scheidet am Boden des Kolbens ein gelbes Oel ab, dessen Volum schnell wächst. Hat die Extraction nachgelassen, so zieht man den Rest erschöpfend mit Alkohol aus, aus welchem das m-Nitro-

[1]) La Coste, Ber. **16**, 675.

[2]) Ber. **20**, 3095; Claus u. Massau, dies. Journ. [2] **48**, 172.

[3]) Ber. **29**, 709.

chinolin beinahe rein krystallisirt. Das Petrolextract erstarrt bald zu einem festen weissen Krystallkuchen, der nochmals im Soxhlet'schen Apparat behandelt werden kann, um noch einen Theil des m-Nitrochinolins zu gewinnen.

Die Eigenschaften des petrollöslichen Körpers stimmen durchaus mit der Beschreibung, die die citirten Autoren für Phenanthrolin geben, das ja bei dieser Reaction entstehen soll und nach der angewandten Methode getrennt wird. Ich reinigte ihn deshalb nicht weiter, sondern war bedacht, durch Vergrösserung des Arsensäurezusatzes die Nitrogruppe vor Reduction zu schützen und so die Ausbeute der m-Verbindung zu erhöhen, auf deren Kosten er sich zu bilden schien. Allein bei 5maliger Wiederholung der Reaction entstand er stets in einer, die des m-Nitrochinoins ums Mehrfache übersteigender Ausbeute.

Um dieses Nebenprodukt zu verwerthen, versuchte ich aus ihm das n-Methylphenanthrolon[1]) zu bereiten.

Ich behandelte es zu dem Ende mit Dimethylsulfat, mit dem es sich unter Erwärmung zu einem in Wasser leicht zerfliesslichen, aus Methylalkohol in grossen Krystallen zu erhaltenden Salze vereinigt, und behandelte letzteres mit Ferricyankali in alkalischer Lösung. Die krystallinische gelbe Färbung wurde nach Reinigung durch Kochen mit Salzsäure und Thierkohle aus Alkohol krystallisirt. Es entstanden gelbe Nadeln vom Schmelzp. 166°, die leicht sublimiren.

Ich glaubte nun Methylphenanthrolon in den Händen zu haben, aber die Analyse bezeugte, dass hier ein Nitromethylchinolon vorliegt.

0,1939 Grm. gaben 0,4197 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O.

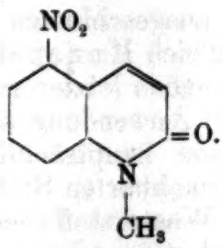
		C	H
Berechnet für	Nitromethylchinolon, $C_{10}H_{10}N_2O_3$:	58,82	3,92 %
„ „	Methylphenanthrolon, $C_{13}H_{10}N_2O$:	70,43	4,76 „
„ „	Dimethyldiphenanthrolon, $C_{14}H_{12}N_2O_2$:	70,00	5,00 „
Gefunden:	. . . . .	59,03	3,67 „.

Der directe Vergleich zeigte, dass dieser Körper mit dem früher von mir dargestellten ana-Nitromethylchinolon[2]) identisch ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 160; 47, 28, 223; Journ. d. russ. Chem. Ges. 1893.

[2]) Dies. Journ. [2] 45, 174.



Unterdessen hatte ich auch das vermeintliche Phenanthrolin mit Jodäthyl mehrere Tage lang, da die Vereinigung wider Erwarten ziemlich langsam von statten geht, auf 100° erwärmt. Schliesslich war beinahe alles in eine granatrothe krystallinische Masse verwandelt, die in Wasser in prachtvollen grossen, dunkel granatrothen Prismen krystallisirt und sich mit dem ana-Nitrochinolinjodäthylat beim directen Vergleich identisch erwies. Die Menge des gebildeten Jodäthylates ist so reichlich, das Produkt sofort so rein, dass das etwa gebildete Phenanthrolinjodäthylat blos in sehr geringen Mengen vorhanden sein konnte. Auch in den Mutterlaugen fand ich es nicht.

Zum Ueberfluss stellte ich noch das Aethylchinolon aus dem Jodid dar, das mit dem ana-Nitroäthylchinolon, Schmelzpunkt 135°, identificirt wurde.

Der petrolösliche Körper wird sehr leicht von verdünnter Salzsäure aufgenommen und liefert beim Verdunsten prächtige grosse quadratische Platten eines Hydrochlorates, das bei 214° unter Salzsäureentwicklung schmilzt und mit NH_3 zersetzt, reines ana-Nitrochinolin vom Schmelzp. 72° liefert.

Es war also nicht mehr an der Thatsache zu zweifeln, dass bei Anwendung von Arsensäure sich, entgegen der bisherigen Annahme, die beiden theoretisch vorauszusehenden Nitrochinoline der meta- und ana-Reihe bilden, genau wie es bis jetzt bei allen m-substituirten Anilinen bei der Chinolinsynthese beobachtet worden ist, der Process also vollkommen normal verläuft.

Die Angaben von Knuepel sind nunmehr dahin zu berichtigen und zu ergänzen, dass aus dem m-Nitroanilin nach seiner Methode sich ein Isomeriegemisch, welches aus etwa 15%—25% Metaverbindung und 85%—75% Anaverbindung besteht, in guter Ausbeute bildet, und vielleicht daneben auch Phenanthrolin, dessen Menge, ja dessen Bildung überhaupt unter diesen Bedingungen zu constatiren bleibt.

Obgleich es nicht ausgeschlossen ist, dass auch Claus, Stiebel und Massau gleich Knuepel Nitrochinolin für Phenanthrolin hielten, oder neben letzterem übersahen, hat es doch den Anschein, als ob bei Anwendung schwächerer Oxydationsmittel sich die Reduction hauptsächlich auf das ana-Nitrochinolin, was in der benachbarten Stellung seiner NO_2-Gruppe zu den zu oxydirenden Wasserstoffatomen in der Chinolinsynthese seinen Grund haben mag, wirft, während das meta-Nitrochinolin intact bleibt. Immerhin ist es doch auffallend, dass La Coste Letzteres nicht neben Phenanthrolin erhalten hat, denn selbst wenn Oxydationsmittel überhaupt wegblieben, sollte sich der Gleichung nach aus 2 Mol. Nitranilin 1 Mol. Phenanthrolin und 1 Mol. Nitrochinolin bilden.

Moskau, Mai 1901.

Berichtigungen zu Band 63.

S. 30, Z. 9 v. u. statt Iseliwanow lies Sseliwanow.
S. 30, Z. 3 v. u. statt Chlornatrium lies Chlornatron.
S. 31, Z. 2 v. o. statt Bhadori lies Bhaduri.
S. 31, Z. 2—3 v. o. statt Chlornatrium lies Chlornatron.
S. 50 statt $-48'$ lies $[\alpha]_D - 7{,}23°$.
S. 52, Z. 8 v. u. st. Power-Kleber lies Power-Kleber, Arch. Ph. **252**, 646.
S. 54, Z. 14 v. u. statt 1,0598 Grm. CO_2 lies 1,0698 CO_2.
S. 55 in der Note lies Ann. d. Chem. **250**, 330; **262**, 1.
S. 56, Z. 12 v. u. statt $1(C_2N_6O)$ lies $1(C_2H_6O)$.
S. 57, an Stelle der dort angeführten Analyse lies 0,2058 Grm. Substanz gaben 0,579 Grm. CO_2 und 0,240 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden:
C = 76,92	76,72
H = 12,82	12,96.

S. 61, Z. 1 ob. statt Schukarew lies Schtschukarow.
S. 64, Z. 1 ob. statt Holzkohle lies Aetzkalk.
S. 64, Z. 20 v. u. statt C = 69,89 lies 69,40.
S. 65, Z. 14 v. o. statt Br 36,5 lies 36,86.
S. 65, Z. 19 v. o. statt Dijodidverbindung lies Dijodverbindung.
S. 66, Z. 4 v. o. statt Dioxy- lies Dihydroxy-
S. 66, Note statt 168 lies 1618.
S. 67, Z. 7 v. o. statt „wo sich die Hydroxylgruppe“ lies „wo sich eine der Hydroxylgruppen“.
S. 69, Z. 6 v. o. statt Rammier lies Rommier.
S. 71, Z. 10 v. u. statt Hexahydrocymol lies Hexahydroparacymol.
S. 75, Z. 3 v. u. statt Arto, Morga lies Arth, Moriga.
Der Name Tolotschko ist überall zu lesen Tolloczko.
S. 94, Z. 5 v. u. statt Isoamalalkohol lies Isoamylalkohol.
S. 102, Z. 1 v. o. statt 0,3188 lies 0,1388.
S. 102, Z. 8 v. u. statt „lösliche ohne“ lies „unlösliche unter“.
S 105, Z. 5 v. u. statt C lies $C_2H_2O_4$.
S. 107, Z. v. u. statt 783 lies 753.
S. 109, Z. 17 v. o. statt Propylamin lies Propylalkohol.

Die von mir in dies. Journ. **63**, 246/47, Fussnote, gemachte Angabe, betr. den Schmelzpunkt des salzsauren Anthranilsäuremethylesters beruht auf einem Irrthum. Derselbe schmilzt nicht bei 190°, sondern bei 181°, wie ich durch Vergleich mit einem Normalthermometer feststellte. Hesse und Zeitschel (Ber. **34**, 300) geben 178°—179°, E. u. H. Erdmann (Ber. **32**, 1216) 178° dafür an. Dr. Mehner.